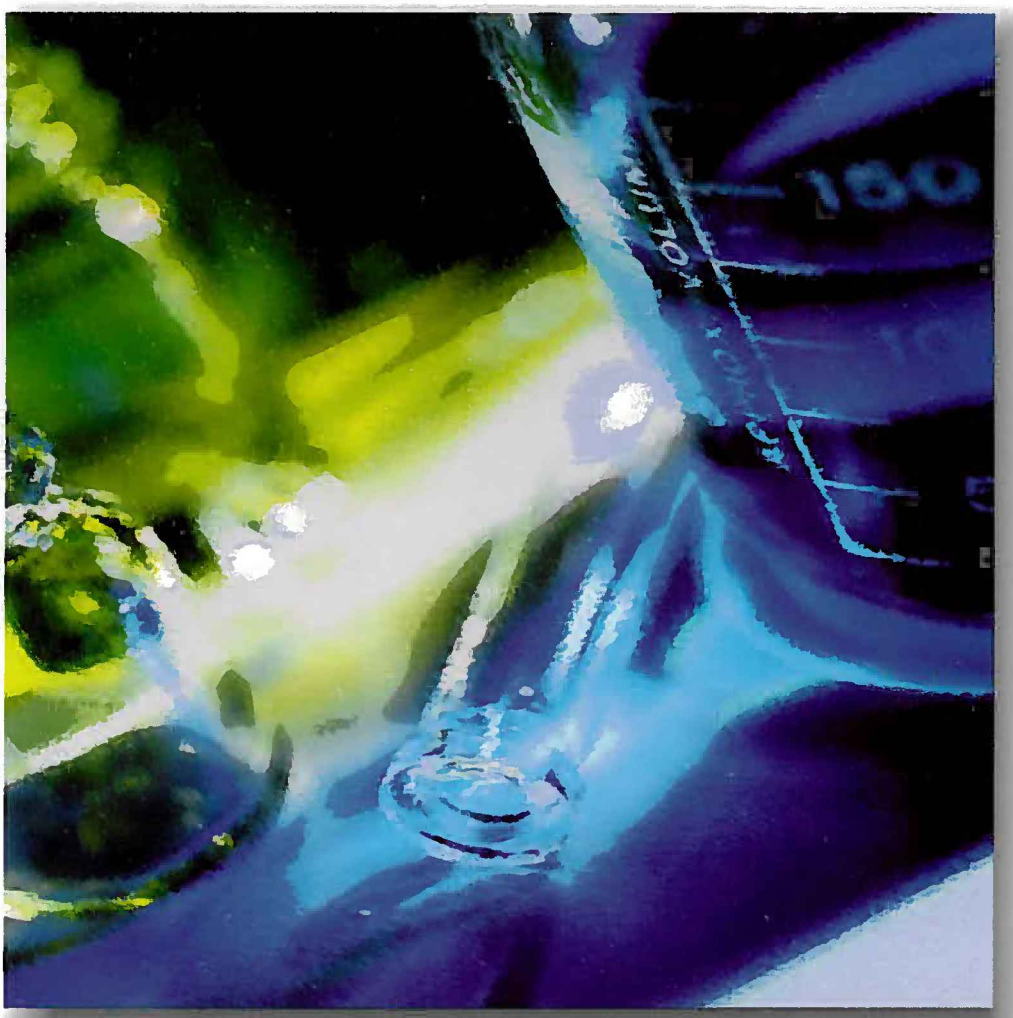
THOMSON

Paso a Paso

Problemas Resueltos de Química para Ingeniería



José Vale Parapar
Constantino Fernández Pereira
Miguel A. R. Piñero
Manuel Alcalde Moreno
Rosario Villegas Sánchez
Luis Vílches Arenas
Benito Navarrete Rubia
Ángel García López

PARANINFO

PROBLEMAS RESUELTOS DE QUÍMICA PARA INGENIERÍA

JOSÉ VALE PARAPAR, CONSTANTINO FERNÁNDEZ PEREIRA, MIGUEL ÁNGEL R. PIÑERO, MANUEL ALCALDE MORENO, ROSARIO VILLEGAS SÁNCHEZ, LUIS VÍLCHES ARENAS, BENITO NAVARRETE RUBIA, ÁNGEL GARCÍA LÓPEZ

Gerente Editorial Área Universitaria.
Isabel Capella Hierro

Editora de Producción
Clara Mª de la Fuente Rojo

Diseño de cubierta
Montytexto

Preimpresión
Copibook

Impresión:
Closas Orcoyen,S.L.
Polig. Igarsa
Naves 21, 22, 23, y 24
Paracuellos de jarama
(Madrid).

COPYRIGHT © 2004 International Thomson Ediciones Paraninfo, S.A.
1ª edición 3ª reimpresión 2009

Magallanes 25;
28015 Madrid, ESPAÑA
Teléfono: 902 995 240
Fax: 914 456 218
clientes@paraninfo.es
www.paraninfo.es

Impreso en España
Printed in Spain

ISBN: 978-84-9732-293-5
Depósito legal: M-45.852-2008

(101/85/65/PO)

Reservados los derechos para todos los países de lengua española. De conformidad con lo dispuesto en el artículo 270 del Código Penal vigente, podrán ser castigados con penas de multa y privación de libertad quienes reprodujeren o plagiaren, en todo o en parte, una obra literaria, artística o científica fijada en cualquier tipo de soporte sin la preceptiva autorización. Ninguna parte de esta publicación, incluido el diseño de la cubierta, puede ser reproducida, almacenada o transmitida de ninguna forma, ni por ningún medio, sea éste electrónico, químico, mecánico, electro-óptico, grabación, fotocopia o cualquier otro, sin la previa autorización escrita por parte de la Editorial.

Índice de materias

PRESENTACIÓN ix

CAPÍTULO 1. Ajustes. Estequiometría. Volumetrías. Gases ideales 1

1.1. Definiciones, conceptos previos y notación 2
Problemas resueltos 7
Problemas propuestos 10
Soluciones a los problemas propuestos 20

CAPÍTULO 2. Termoquímica I 27

2.1. Definiciones, conceptos previos y notación 28
Problemas resueltos 32
Problemas propuestos 36
Soluciones a los problemas propuestos 41

CAPÍTULO 3. Balance de materia 45

3.1. Definiciones, conceptos previos y notación 46
Problemas resueltos 47
Problemas propuestos 69
Soluciones a los problemas propuestos 75

CAPÍTULO 4. Reacciones nucleares 79

4.1. Definiciones, conceptos previos y notación 80
Problemas resueltos 82
Problemas propuestos 85
Soluciones a los problemas propuestos 90

© ITES-Paraninfo

CAPÍTULO 5. Equilibrio líquido-vapor 93

5.1. Definiciones, conceptos previos y notación 94
Problemas resueltos 95
Problemas propuestos 107
Soluciones a los problemas propuestos 114

CAPÍTULO 6. Equilibrio químico I 119

6.1. Definiciones, conceptos previos y notación 120
Problemas resueltos 121
Problemas propuestos 125
Soluciones a los problemas propuestos 128

CAPÍTULO 7. Termoquímica II 131

7.1. Definiciones, conceptos previos y notación 132
Problemas resueltos 134
Problemas propuestos 138
Soluciones a los problemas propuestos 141

CAPÍTULO 8. Cinética química 143

8.1. Definiciones, conceptos previos y notación 144
Problemas resueltos 146
Problemas propuestos 156
Soluciones a los problemas propuestos 161

CAPÍTULO 9. Equilibrio químico II 165

9.1. Introducción 166
Problemas resueltos 166
Problemas propuestos 178
Soluciones a los problemas propuestos 182

CAPÍTULO 10. Equilibrios ácido-base 185

10.1. Definiciones, conceptos previos y notación 186
Problemas resueltos 188
Problemas propuestos 203
Soluciones a los problemas propuestos 205

CAPÍTULO 11. Equilibrios redox 209

11.1. Definiciones, conceptos previos y notación 210
Problemas resueltos 212
Problemas propuestos 222
Soluciones a los problemas propuestos 224

CAPÍTULO 12. Equilibrios solubilidad-precipitación 227

12.1. Definiciones, conceptos previos y notación 228
Problemas resueltos 229

© ITES-Paraninfo

Problemas propuestos 237
Soluciones a los problemas propuestos 240

CAPÍTULO 13. Electroquímica 243

13.1. Definiciones, conceptos previos y notación 244
Problemas resueltos 245
Problemas propuestos 256
Soluciones a los problemas propuestos 260

APÉNDICE 1. Tratamiento unificado y simplificado de las reacciones iónicas acuosas 263

A.1.1. Introducción 264
A.1.2. Potencial Aceptor e intervalos de predominio 264
A.1.3. Estrategia para la resolución de problemas 266
Resumen 268

APÉNDICE 2. Formulación inorgánica resumida 271

A.2.1. Introducción 272
A.2.2. Definición de número de oxidación (N.O.) 272
A.2.3. Formulación de sustancias simples 274
A.2.4. Formulación de combinaciones binarias 274
A.2.5. Formulación de oxoácidos 278
A.2.6. Formulación de hidróxidos 281
A.2.7. Formulación de sales 282
Problemas resueltos 285

APÉNDICE 3. Formulación orgánica resumida 289

A.3.1. Procedimiento general 290
A.3.2. Hidrocarburos (RH) 291
A.3.3. Derivados halogenados (RX, X = F, Cl, Br o I) 294
A.3.4. Funciones oxigenadas 295
A.3.5. Funciones nitrogenadas 298
A.3.6. Funciones con azufre 299
Problemas resueltos 300

APÉNDICE 4. Tablas de termoquímica 307

APÉNDICE 5. Tablas de pK_a, E^o y K_{ps} 325

APÉNDICE 6. Tabla de propiedades atómicas 343

APÉNDICE 7. Constantes físicas y factores de conversión 347

© ITES-Paraninfo

Presentación

Este libro, escrito por un grupo de profesores con amplia experiencia en la impartición de distintas asignaturas con un contenido de Química General, aunque con diferentes denominaciones, en varias titulaciones de Ingeniería (Ingeniería Industrial, Ingeniería Química e Ingeniería Aeronáutica), recoge una extensa colección de problemas relativos a la mayor parte de los temas de la asignatura, en concreto a todos aquellos que tienen un carácter más aplicado y requieren un mayor desarrollo numérico.

La realización de problemas de Química en una Escuela de Ingenieros requiere una especial atención por dos motivos: por un lado permite afianzar y conocer el alcance de los conceptos aprendidos en teoría, y por otro contribuye a la formación del futuro ingeniero, inculcándole, desde el primer año de sus estudios, que los conocimientos adquiridos le van a interesar para resolver los problemas que se le vayan planteando en su vida profesional. Esta es la razón de haber incluido la palabra ingeniería en el título de este libro.

El ingeniero se distingue de otros profesionales porque los conocimientos que posee le interesan no tanto por sí mismos, sino por la utilidad que pueda sacar de ellos. Su misión no va a ser, en principio, aumentar el conocimiento científico, sino aplicarlo para obtener la mejor solución a un problema concreto. Sin despreciar el rigor y la exactitud, han de primar la funcionalidad, la economía de medios y la inmediatez.

Por otra parte, mientras el científico suele trabajar en el laboratorio, en condiciones controladas y perfectamente conocidas y con equipos pequeños, en los que manipula reactivos de elevada pureza, el ingeniero lo hará en grandes instalaciones industriales, buscando producir de la forma mejor y más barata (lo que conlleva a veces rendimientos bajos), con materias primas de composición más o menos compleja. Estos aspectos inspiran la forma de plantear la asignatura y están reflejados en este libro.

Cada uno de los capítulos planteados tiene una introducción teórica en la que se aportan los conceptos necesarios para la resolución de los problemas. Además de servir como recordatorio, dicha introducción permite que el orden de dichos capítulos se pueda modificar en función del desarrollo de la asignatura en cada centro. En cada capítulo se incluyen tanto problemas resueltos como otros propuestos para trabajo personal del alumno, aportando en este caso el resultado numérico de todos ellos.

© ITES-Paraninfo

Con el objetivo de que el alumno pueda, desde las primeras semanas, resolver problemas de Química con la orientación ya comentada, se comienza con un primer capítulo de estequiometría, en el que se refrescan los conceptos de peso atómico y peso molecular, los ajustes de ecuaciones, las formas de expresar la concentraciones, las volumetrías, el comportamiento ideal de los gases, etc. Tras esta introducción, el alumno debe estar en condiciones de abordar más adelante, en el Capítulo 3, los balances de materia en instalaciones relativamente sencillas, teniendo en cuenta el rendimiento de los procesos, la operación con exceso de reactivos, la presencia de impurezas en las corrientes o la existencia de reacciones indeseables.

El segundo capítulo es el primero de los que se dedican a la Termoquímica. Con él, se pretende capacitar al alumno para que pueda determinar la energía implicada en los procesos químicos. Se definen los distintos tipos de calores de reacción y se enseña la utilización de las tablas de datos termoquímicos para su obtención. La habilidad en el manejo de tablas, buscando en ellas los datos necesarios, es otro de los objetivos perseguidos, ya que generalmente, en la vida profesional los problemas que se planteen no vendrán acompañados de los datos necesarios para resolverlos: el primer paso consistirá en determinar qué datos se necesitan y dónde se pueden localizar.

El Capítulo 4 está dedicado a las reacciones nucleares. Su ubicación en el libro viene determinada porque la mayoría de los problemas planteados van buscando, entre otras cosas, determinar la energía implicada en dichas reacciones y porque en el desarrollo de la parte teórica de la asignatura es frecuente comenzar por el estudio del átomo, dedicando un capítulo al núcleo. Si el planteamiento de la asignatura es diferente, este capítulo de problemas puede verse en cualquier otro momento.

A continuación se abordan problemas relacionados con el cambio químico. Saber en qué condiciones puede tener lugar una reacción, poder actuar sobre la velocidad a la que se desarrolla y conocer los efectos de las diferentes variables que influyen sobre el equilibrio es lo que debe dominar el ingeniero para controlar un proceso químico y llevarlo a cabo en condiciones óptimas. Estos aspectos se consideran en los Capítulos del 5 al 9 dedicados al equilibrio, la termodinámica y la cinética químicas.

El Capítulo 5 comienza planteándose el equilibrio líquido-vapor, un fenómeno físico que está presente en muchas industrias, incluso aunque no pertenezcan al sector químico. Se trabaja con la presión de vapor, se calculan las entalpías de vaporización y se consideran las soluciones líquidas, tanto con componentes volátiles como con solutos no volátiles o gaseosos. Se estudian los diagramas presión-composición y temperatura-composición para comprender los fundamentos de la operación de destilación. La aplicación de la ley de Henry sirve para conocer el comportamiento de las disoluciones de gases en líquidos.

Aprovechando ciertos paralelismos existentes entre ambos, tras el equilibrio líquido-vapor se puede estudiar el equilibrio químico, aplicando la ley de acción de masas, realizando cálculos con las constantes de equilibrio definidas en función de las presiones o en función de las concentraciones. La realización de problemas en los que se consideran diferentes condiciones de operación ilustra el principio de Le Chatelier. Si se sigue este orden (que es como está en el libro), con posterioridad volverán a abordarse nuevos problemas de equilibrio, tras el estudio de la Termodinámica Química (Capítulo 7: Termoquímica II), para considerar el cálculo de la constante termodinámica de equilibrio a partir de los datos de las tablas y el efecto de las condiciones de operación sobre la conversión alcanzada.

En el Capítulo 8 se estudia la Cinética Química, contemplando la ley de velocidad, la determinación de los órdenes de reacción y de la constante de velocidad, así como su variación con la temperatura. La aplicación de estas leyes permite determinar la evolución de las concentraciones de reactivos y productos a lo largo del tiempo.

En el Capítulo 9 se plantean problemas que incluyen aspectos de los capítulos anteriores. Esto permite afianzar los conceptos aprendidos, al mismo tiempo que considera la interrelación entre dichos aspectos, contemplando los procesos desde un punto de vista más global.

© ITES-Paraninfo

Los últimos cuatro capítulos se dedican al estudio de las reacciones en solución acuosa, tan importantes en la industria, planteando un procedimiento de resolución desarrollado por los autores que facilita la comprensión de los fenómenos que tienen lugar y permite tratar de la misma forma las reacciones ácido-base, los procesos redox y los equilibrios de solubilidad-precipitación. Este procedimiento de resolución unificado parte de la base de que todos estos procesos son reacciones de intercambio de partículas, diferenciándose sólo en el tipo de partícula intercambiada (protones en ácido-base, electrones en redox e iones en solubilidad-precipitación). Se define un potencial aceptor de las especies intervinientes que, junto con una representación gráfica de los denominados intervalos de predominio, permite conocer la extensión de las reacciones que se van a producir y obtener fácilmente las condiciones de equilibrio final. Por lo novedoso del planteamiento, en los Anexos se incluye un desarrollo completo del tema.

En el último capítulo, enlazando con el interés de este tipo de equilibrios en la industria y también a modo de recapitulación, se estudian aplicaciones relacionadas con la Electroquímica.

La obra se completa con unos apéndices que recogen de forma resumida las normas para nombrar los compuestos (formulación orgánica e inorgánica), y las tablas de datos necesarias para la resolución de los problemas (datos termoquímicos, constantes de acidez, potenciales normales de reducción, productos de solubilidad, propiedades atómicas, constantes físicas y factores de conversión).

Este libro, ahora mejorado para la presente edición, se ha venido utilizando, en otro formato, durante la última década en la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, como apoyo para la impartición de distintas asignaturas de Química. Varios miles de usuarios se han ¿peleado? con estos 350 problemas (aproximadamente un tercio de ellos con su resolución detallada) y han contribuido a mejorarlo, modificando planteamientos para hacerlos más claros o corrigiendo las erratas. En las clases de problemas se resuelven algunos de los recogidos en los diferentes capítulos y se proponen para trabajo personal aquellos que se consideran más formativos. Los exámenes de evaluación se realizan en muchos casos, disponiendo de las Tablas incluidas en el libro, de las que los alumnos tienen que saber obtener los datos necesarios.

Como toda obra viva, ésta también evolucionará y se perfeccionará con el tiempo, aunque estimamos que en la actualidad constituye ya una valiosa ayuda para la formación de futuros ingenieros, tanto en lo que se refiere a su vertiente concreta de presentación de unos conocimientos básicos e indispensables de Química, como en la más general de fomento de una actitud para afrontar la resolución de cuestiones prácticas, que es la razón de ser de la Ingeniería.

LOS AUTORES

© ITES-Paraninfo

1

En este capítulo...

1.1. Definiciones, conceptos previos y notación

Problemas resueltos

Problemas propuestos
- Ajuste de reacciones y determinación de pesos equivalentes
- Estequiometría
- Volumetrías
- Gases ideales

Soluciones de los problemas propuestos

Ajustes. Estequiometría. Volumetrías. Gases ideales

© ITES-Paraninfo

1.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Átomo:
Unidad de materia. Partícula más pequeña de un elemento o compuesto que no se altera en una reacción química.

Elemento:
Sustancia formada por una sola clase de átomos.

Compuesto:
Sustancia formada por varias clases de átomos.

Molécula:
Partícula más pequeña de un elemento o compuesto que puede participar en una reacción química. Puede estar constituida por uno o varios átomos.

Unidad de masa atómica, u.m.a.:
Doceava parte del peso de un átomo de ^{12}C. 1 u.m.a. = $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g = $1/N_A$ g.

Número de Avogrado, N_A:
$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$: Número de átomos que hay en 12 g de ^{12}C.

Mol:
Es la unidad de cantidad de sustancia en el S.I. (Sistema Internacional). Se define como la cantidad de sustancia correspondiente a N_A *unidades elementales*. Puede tratarse de 1 mol de átomos, moléculas o partículas como e^-, ..., etc. Así, un mol de átomos de ^{12}C pesa 12 g.

Peso atómico (p-at):
Peso medio de los átomos de un elemento, en su composición isotópica natural, medido respecto a 1/12 del peso de ^{12}C (se expresa en u.m.a.). Si se expresa en u.m.a. es la masa promedio de un átomo de dicho elemento.

Peso molecular:
Suma de los p-at de todos los átomos de una molécula (puede expresarse en u.m.a. igual que el p-at).

Masa molar:
Peso de un mol de una sustancia, generalmente expresado en g. Este término incluye a los términos átomo-gramo (at-g), cuando se refiere a un mol de átomos, y peso molecular-gramo (PM), cuando se refiere a un mol de moléculas. La masa molar coincide numéricamente con los pesos atómicos y pesos moleculares en su caso.

Número de moles, *n*:
$n = m/\text{PM}$ m = masa (g) $n = V/V_{\text{molar}}$ V = volumen (L)
V_{molar} = volumen de 1 mol (L/mol)

Peso equivalente, p-eq:
Puede definirse como la cantidad de sustancia, expresada en g, correspondiente a la reacción química unitaria. Tiene más interés en reacciones ácido/base, redox y de intercambio iónico. De esta forma, se puede definir **p-eq** como la cantidad de sustancia que reacciona con un mol de

© ITES-Paraninfo

H^+ (en una reacción ácido-base o de transferencia de protones), o con un mol de e^- (en una reacción redox o de transferencia de electrones).

$$\text{p-eq} = \text{PM}/x$$

ácido-base: x = número de moles de H^+ cedidos o aceptados por **mol de sustancia**.
redox: x = número de moles de e^- cedidos o aceptados por **mol de sustancia**.

Número de equivalentes, n_{eq}:
$n_{eq} = m/\text{p-eq}$ m = masa (g)

Fórmula química empírica:
Proporciona el número relativo de cada uno de los átomos de una molécula. Así, para el benceno su fórmula empírica sería $(CH)_n$.

Fórmula química molecular:
Proporciona el número de átomos de cada elemento que constituyen la molécula. Así, para el benceno sería C_6H_6.

Número de oxidación, N.O.:
Número **entero** (positivo o negativo) igual a la carga (positiva o negativa) que adquiriría un átomo de un compuesto en el supuesto de que los electrones de sus enlaces se los quedara el átomo más electronegativo. De esta forma, la suma de los **N.O.** de todos los átomos de un compuesto es igual a la carga total de dicho compuesto (0 si el compuesto es neutro o igual a la carga del ion si el compuesto es un ion).

Reacción química:
Proceso por el cual unas sustancias (reactivos) se transforman en otras (productos).

Algunos tipos de reacciones químicas:
Homogéneas: reactivos y productos se encuentran en la misma fase.
Heterogéneas: caso contrario.
Endotérmicas (calor de reacción, $\Delta H_r^o > 0$, absorben calor) o exotérmicas ($\Delta H_r^o < 0$).
Formación: obtención de un compuesto a partir de sus elementos: $A + B \rightarrow AB$.
Combinación o síntesis: reacciones entre elementos o compuestos que dan lugar a un único producto: $AX + B \rightarrow AXB$. (Descomposición: caso contrario al anterior.)
Sustitución o desplazamiento: $AB + C \rightarrow AC + B$.
Intercambio iónico o doble descomposición: $AB + CD \rightarrow AC + BD$.
Ácido-base o neutralización: transferencia de protones.
Oxidación-reducción: transferencia de electrones.
Precipitación: a partir de especies en disolución se produce un compuesto sólido.

Ácido:
Sustancia capaz de ceder protones en agua (donador de protones).

Base:
Sustancia capaz de aceptar protones en agua (aceptor de protones).

Oxidante:
Sustancia capaz de aceptar electrones (aceptor de electrones).

Reductor:
Sustancia capaz de ceder electrones (donador de electrones).

© ITES-Paraninfo

Ecuación química:

Expresión simplificada que describe cualitativa y cuantitativamente una reacción química. Debe cumplir los principios de «conservación de la masa» y «conservación de la carga». De esta forma, una ecuación química se puede tratar igual que una ecuación algebraica.

Ecuación termoquímica:

Ídem, haciendo constar el cambio térmico producido en la reacción, denominado entalpía o calor de reacción, ΔH_r^o.

Proporciones estequiométricas:

Las que indican los coeficientes de la ecuación química (coeficientes estequiométricos). Se dice que unos reactivos están en proporciones estequiométricas cuando la relación entre las cantidades de los mismos (en moles) coincide con la relación entre sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Reactivo en exceso y reactivo limitante:

En una mezcla reaccionante en la que intervienen varios reactivos. Se dice que uno de ellos es **limitante** cuando existe cantidad suficiente de los restantes para que se pueda transformar por completo. Los reactivos que no son limitantes, se dice que están en **exceso**.

Pureza o riqueza, %:

Cuando un reactivo o producto no es químicamente puro (realmente se trata de una mezcla con impurezas) se define la pureza o riqueza como el tanto por ciento de reactivo o producto químicamente puro respecto a la mezcla total.

Rendimiento, η (%):

Referido a los productos de la reacción, es la relación entre la cantidad de producto formado realmente (cantidad real) y la máxima cantidad que podría formarse con el reactivo limitante (cantidad estequiométrica o teórica). Se puede calcular como:

$$\eta = 100 \cdot \left(\frac{\text{Cantidad real}}{\text{Cantidad máxima}} \right)$$

Grado de conversión:

Fracción de los reactivos que se transforman. Si no se indica lo contrario, se refiere al reactivo limitante. Puede expresarse en %.

Exceso de reactivo introducido:

Cantidad (de reactivo) añadida por encima de la estequiométrica (definida por el reactivo limitante). Se expresa en %.

$$\%\ \text{exceso} = \frac{\text{Cantidad introducida} - \text{Cantidad estequiométrica}}{\text{Cantidad estequiométrica}} \cdot 100$$

Reacción cuantitativa:

Se dice que una reacción es cuantitativa cuando reacciona el 99,9% del reactivo limitante.

Formas de expresar la composición de una mezcla o disolución:

% p/p: porcentaje en peso.

% p/p = 100 · (masa de un componente «*i*»/masa total de la mezcla). % p/p = $100 \cdot (m/m_T)$.

© ITES-Paraninfo

% v/v: porcentaje en volumen.

% v/v = 100 · (volumen del componente «*i*»/volumen total de la mezcla). % v/v = 100 · (V_i/V_T).

(Las tres fórmulas siguientes sólo son aplicables a mezclas o disoluciones de gases):

% v/v = 100 · n_i/n_T = porcentaje molar = 100 · (moles de un componente «*i*»/moles totales).

% v/v = 100 · P_i/P = 100 · (presión parcial de un componente «*i*»/presión total de la mezcla).

% v/v = 100 · y_i = 100 · (fracción molar de un componente «*i*») (se utiliza esta notación para mezclas gaseosas).

x_i: fracción molar (se utiliza esta notación para mezclas no gaseosas).

x_i = moles del componente «*i*»/moles totales

Para una mezcla de dos componentes, $A + B$, se verifica:

$$x_A = n_A/n_T \qquad n_T = n_A + n_B$$

$$x_A = \frac{\dfrac{\%\,\mathrm{p/p}_A}{\mathrm{PM}_A}}{\dfrac{\%\,\mathrm{p/p}_A}{\mathrm{PM}_A} + \dfrac{\%\,\mathrm{p/p}_B}{\mathrm{PM}_B}}$$

$$\%\,\mathrm{p/p}_A = 100 \cdot \frac{x_A \cdot \mathrm{PM}_A}{x_A \cdot \mathrm{PM}_A + x_B \cdot \mathrm{PM}_B} = 100 \cdot \frac{n_A \cdot \mathrm{PM}_A}{n_A \cdot \mathrm{PM}_A + n_B \cdot \mathrm{PM}_B}$$

y_i = fracción molar (se utiliza esta notación para mezclas de gases).

y_i = moles del componente «*i*»/moles totales

M: molaridad = número moles de un componente «*i*»/volumen en litros de la disolución. También se simboliza con la letra C_i, o poniéndolo entre corchetes, [*i*])

$$M = n/V \qquad n = V \cdot M$$

N: normalidad = número de equivalentes de un componente/volumen en litros de la disolución

$$N = n_{\mathrm{eq}}/V \qquad n_{\mathrm{eq}} = V \cdot N$$

m: molalidad = número de moles de un componente/masa en kg de disolvente

$m = n$/kg disolvente

Ley de gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Condiciones normales (para medida de volúmenes de gases), C.N.:

$$T = 273\ \mathrm{K} \qquad P = 1\ \mathrm{atm}$$

Condiciones estándar:

$$T = 298\ \mathrm{K} \qquad P = 1\ \mathrm{atm}$$

Composición volumétrica (molar) del aire:

21% v/v de O_2 y 79% v/v de N_2

© ITES-Paraninfo

Presión parcial, P_i:

Es la presión que ejercería el componente «i» de una mezcla de gases si se encontrase solo, ocupando el mismo volumen que la mezcla y a igual temperatura.

Ley de Dalton de las presiones parciales:

La suma de las presiones parciales de una mezcla de gases es igual a la presión total de dicha mezcla.

$$\sum P_i = P_T$$

Relación entre presión parcial y total:

$P_i/P_T = (\%\ \text{v/v})/100 = y_i \Rightarrow P_i = y_i \cdot P_T \qquad P_i = C_i \cdot R \cdot T \qquad (C_i = \text{concentración molar})$.

Ley de la equivalencia química:

Cuando dos sustancias reaccionan lo hacen siempre equivalente a equivalente, es decir, los n_{eq} de las sustancias reaccionantes son iguales.

Así, para la reacción química:

$$A + B \rightarrow C \text{ se ha de verificar que: } n_{eq}(A) = n_{eq}(B)$$

Ley de conservación de la masa:

En toda **reacción química** la masa total inicial de reactivos ha de ser igual a la masa total final de productos $\Rightarrow$ el número de átomos de un elemento como reactivo ha de ser igual al número de átomos de dicho elemento como producto.

Ley de conservación de la carga:

En toda reacción química la carga total de reactivos ha de ser igual a la carga total de productos.

Principio de Avogadro:

En volúmenes iguales de gases diferentes, medidos en las mismas condiciones de P y T, hay el mismo número de moléculas.

Un mol de moléculas ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ moléculas) de cualquier gas en condiciones normales, ocupa 22,4 L.

Método del ion-electrón para el ajuste de reacciones redox:

1.º Se determinan los N.O. de todos los átomos presentes en reactivos y productos. Sólo en el caso de que algunos átomos cambien su N.O. al pasar de reactivo a producto se tratará de una reacción «redox» y se podrá entonces aplicar este método.

2.º Una vez identificados los átomos que cambian su N.O., se escriben las semirreacciones o reacciones parciales de las especies que contienen dichos átomos, en forma iónica si el átomo pertenece a un compuesto iónico, o en forma molecular en caso contrario.

3.º Se procede al ajuste de masa de las semirreacciones. En **medio ácido**, por cada átomo de oxígeno en exceso se añade una molécula de agua donde está el defecto y el doble de iones H^+ donde está el exceso.

4.º Se procede al ajuste de carga añadiendo (sumando) los e^- necesarios en el miembro de la ecuación que corresponda de las semirreacciones.

5.º Realizados los ajustes de masa y carga se procede a igualar los electrones correspondientes a la **semirreacción de oxidación (pérdida de e^-)** con los e^- de la **semirreacción de reducción (ganancia de e^-)** multiplicando para ello la semirreacción de oxidación por el número de e^- de la semirreacción de reducción y viceversa. Finalmente se suman dichas semirreacciones (los e^- se eliminan) y se obtiene así **la reacción iónica global ajustada**. La reacción molecular ajustada se obtiene a partir de ésta por un simple balance de átomos.

© ITES-Paraninfo

En **medio básico** se procede exactamente igual hasta obtener la reacción iónica global ajustada. A continuación se añaden tantos iones OH^-, a ambos miembros de dicha reacción, como iones H^+ haya. Posteriormente en el miembro de la reacción donde aparezcan simultáneamente los iones H^+ y OH^- se sustituyen éstos por igual número de moléculas de agua, ya que $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 1.1. Se desea preparar una disolución de HNO_3 al 19% p/p (densidad 1,11 g/mL). Para ello se dispone de 50 mL de solución de HNO_3 al 69,8% p/p (densidad 1,42 g/mL). Calcular:

a) Volumen máximo (mL) de solución diluida al 19% p/p que es posible preparar.

b) Concentración molar (molaridad) y fracción molar de dicha solución diluida.

c) Calcular el volumen (mL) de solución diluida de ácido nítrico al 19 % p, necesario para reaccionar, hasta el punto de equivalencia, con 100 mL de solución de cloruro de hierro (II) 0,5 *M*, según la siguiente reacción sin ajustar:

$$FeCl_2 + NO_3^- = NO + Cl^- + Fe^{3+} \text{ (medio ácido)}$$

RESOLUCIÓN

a) $50 \text{ mL} \cdot 1{,}42 \text{ g/mL} \cdot 0{,}698 = V \text{ mL} \cdot 1{,}11 \text{ g/mL} \cdot 0{,}19 \quad \Rightarrow \quad \underline{V = 235 \text{ mL}}$

b) $$\text{Molaridad} = \frac{50 \text{ mL} \cdot 1{,}42 \text{ g/mL} \cdot 0{,}698}{63 \text{ g/mol} \cdot 0{,}235 \text{ L}} = \underline{3{,}3474\ M}$$

$$\text{Fracción molar} = \frac{235 \text{ mL} \cdot 1{,}11 \text{ g/mL} \cdot 0{,}19/63 \text{ g/mol}}{(235 \cdot 1{,}11 \cdot 0{,}19/63) + (235 \cdot 1{,}11 \cdot 0{,}81/18)} = 0{,}0628$$

c) $3FeCl_2 + NO_3^- + 4H^+ = NO + 6Cl^- + 3Fe^{3+} + 2H_2O$

3 moles de $FeCl_2$ reaccionan con 1 mol de NO_3^-

0,1 litro · 0,5 mol/L reaccionarán con *X* mol de NO_3^-, de donde:

$$X = \frac{0{,}1 \text{ L} \cdot 0{,}5 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = 0{,}016666 \text{ mol de } NO_3^-$$

Volumen necesario = 0,016666 moles/3,3474 $M \approx$ 0,005 litros = 5 mL

▶ 1.2. **a)** Ajuste la siguiente reacción química y determine el peso equivalente de oxidante y reductor.

Yodato sódico + sulfito sódico + ácido clorhídrico =

= sulfato sódico + agua + yodo + cloruro sódico

b) Se ha preparado 250 mL de solución empleando 34,6 mL de ácido nítrico de densidad 1,40 kg/L y riqueza del 65% en peso. Calcule su molalidad, molaridad y normalidad.

¿Cuántos mL de esta solución serán necesarios para neutralizar 50 mL de una solución de NaOH 1 M?

© ITES-Paraninfo

c) Calcule el volumen que debe tener un depósito para almacenar aire a 25 °C, si se quiere que el número que exprese la presión en atmósfera sea el mismo que exprese la cantidad de aire almacenado en kg. Es decir, si el depósito está a una presión de X atm, es que contiene X kg de aire ($PM_{aire} = 29$).

RESOLUCIÓN

a) $NaIO_3 + Na_2SO_3 + HCl \leftrightarrows Na_2SO_4 + H_2O + I_2 + NaCl$ (sin ajustar)

$2NaIO_3 + 2HCl + 10H^+ + 10e^- \leftrightarrows I_2 + 6H_2O + 2NaCl$ s. reducción

$Na_2SO_3 + H_2O \leftrightarrows Na_2SO_4 + 2\,H^+ + 2e^-$ s. oxidación.

Reacción global = s. reducción + 5 · s. oxidación:

$$2NaIO_3 + \mathbf{5}Na_2SO_3 + \mathbf{2}HCl \leftrightarrows \mathbf{5}Na_2SO_4 + I_2 + H_2O + 2NaCl$$

$$\text{p-eq}_{Oxidante} = 2 \cdot PM\,(NaIO_3)/10 = PM/5 \qquad \text{p-eq}_{Reductor} = PM\,(Na_2SO_3)/2$$

b) Molalidad, $m = n$ (mol soluto)/kg disolvente = 0,5/0,2324 = 2,152 m

Número moles de soluto = 34,6 mL · 1,4 g/mL · (0,65/63 g/mol) = 0,5 mol

kg disolvente = (250 − 34,6) mL · (1 kg/10^3 mL) + (34,6 mL · 1,4 g/mL)(1 kg/10^3 mL) · 0,35

kg disolvente = 0,2324 kg

Molaridad: $M = n$ (mol soluto)/L solución = 0,5/0,25 = 2 M

Normalidad (ácido-base): $N = n_{eq}/V = 0{,}5/0{,}25 = 2\ N$

n_{eq} = masa/p-eq = (34,6 · 1,4 · 0,65)/(63/1) = 0,5 eq Volumen = 0,25 L

c)

$$m\,[\text{kg}] = n\,[\text{kmol}] \cdot PM\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right] = \frac{P\,[\text{atm}] \cdot V\,[\text{m}^3]}{0{,}082\left[\dfrac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right] \cdot T\,[\text{K}]} \cdot PM\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right]$$

$$V\,[\text{m}^3] = \frac{m\,[\text{kg}]}{P\,[\text{atm}]} \cdot 0{,}082\left[\frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right] \cdot 298\,[\text{K}]\,\frac{\text{kmol}}{29\,[\text{kg}]} = 0{,}8426\ \text{m}^3$$

▶ 1.3. Se introducen 1 NL (normal litro) de CO_2 gaseoso y 1,5 NL de O_2 gaseoso en un recipiente de 2 L, a 27 °C.

a) Calcule, tras producirse la mezcla, la presión en el recipiente y la composición (% v/v) del gas.

A continuación se introduce, a la misma temperatura, la cantidad estequiométricamente necesaria de gas CH_4 para que reaccione todo el O_2 presente en el recipiente.

b) Calcule, tras introducir el CH_4 y antes de que se produzca la combustión, las presiones parciales de cada uno de los componentes en el recipiente, a la misma temperatura de 27 °C.

Posteriormente se produce la combustión del metano, que no llega a ser completa, aunque se sabe que los únicos productos de la reacción son CO_2 y vapor de H_2O (se considera que no condensa nada de agua). Tras la combustión los gases alcanzan una temperatura de 300 °C y se mide una presión parcial de metano de 0,05 atm.

c) ¿Cuál será la cantidad (mg) de CH_4 que ha quedado sin reaccionar en el recipiente?

d) ¿Cuál será la nueva composición del gas, expresada en % v/v?

e) ¿Cuál será la nueva composición del gas, expresada en % p/p?

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a)

$$n(CO_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 1}{0{,}082 \cdot 273} = 0{,}045 \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 1{,}5}{0{,}082 \cdot 273} = 0{,}067 \text{ mol}$$

$n_T = 0{,}045 + 0{,}067 = 0{,}112$ mol

% $CO_2 = 0{,}045/0{,}112 \cdot 100 = 40{,}18\%$; % $O_2 = 0{,}067/0{,}112 \cdot 100 = 59{,}82\%$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0{,}112 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{2} = 1{,}37 \text{ atm}$$

b) La reacción que tendrá lugar será: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, con lo que el metano introducido será $n(CH_4) = 1/2n(O_2) = 0{,}034$ mol

$$P_{CO_2} = \frac{n(CO_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0{,}045 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{2} = 0{,}55 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = \frac{n(O_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0{,}067 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{2} = 0{,}82 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{n(CH_4) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0{,}034 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{2} = 0{,}42 \text{ atm}$$

c) $P_{CH_4,SR} = 0{,}05$ atm

$$n(CH_{4,SR}) = \frac{P_{CH_4,SR} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0{,}05 \cdot 2}{0{,}082 \cdot 573} = 0{,}0021 \text{ mol}$$

$m(CH_{4,SR}) = 0{,}0021 \cdot 16 = 0{,}034$ g = 34 mg.

d) Tras la reacción, la mezcla estará formada por:

$n(H_2O) = 2 \cdot n(CH_4)_R = 2 \cdot (n(CH_4)_0 - n(CH_4)_{SR}) = 2 \cdot (0{,}034 - 0{,}0021) = 2 \cdot 0{,}031 = 0{,}063$ mol

$m(H_2O) = 1{,}13$ g

$n(CH_4) = n(CH_4)_{SR} = 0{,}0021$ mol

$m(CH_4) = 0{,}034$ g

$n(CO_2) = n(CO_2)_0 + n(CO_2)_{prod} = 0{,}045 + 0{,}031 = 0{,}076$ mol

$m(CO_2) = 3{,}34$ g

$m(O_2) = n(O_2)_0 - n(CO_2)_R = 0{,}067 - 2 \cdot 0{,}031 = 0{,}0044$ mol

$m(O_2) = 0{,}14$ g

Composición en volumen:

$CH_4 = 1{,}5\%$ $CO_2 = 52{,}4\%$ $O_2 = 3{,}0\%$ $H_2O = 43{,}1\%$

e) Composición másica:

$CH_4 = 0{,}7\%$ $CO_2 = 72{,}0\%$ $O_2 = 3{,}0\%$ $H_2O = 24{,}3\%$

© ITES-Paraninfo

▶ 1.4. Se puede obtener cloro dejando caer gota a gota ácido clorhídrico concentrado sobre dióxido de manganeso, según la siguiente reacción en medio ácido:

$$HCl + MnO_2(s) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}$$

a) Ajuste y complete la reacción, y calcule los pesos equivalentes de HCl y de MnO_2.

b) Si el clorhídrico concentrado tiene una riqueza del 35% (p/p) y su densidad es 1,183 g/cm^3, calcule el volumen de esta disolución necesario para obtener 250 L de cloro medidos en C.N., con un rendimiento de la reacción del 85%.

c) Calcule la concentración de manganeso (II) (en mol/L) de la disolución resultante en el caso anterior, considerando que el volumen de solución no varía.

Pesos atómicos Cl: 35,5 H: 1 O: 16 Mn: 55

RESOLUCIÓN

a) Semirreacciones $2HCl \rightarrow Cl_2 + 2H^+ + 2e^-$ p-eq = PM (HCl)

$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ p-eq = PM (MnO_2)/2

Reacción global $2HCl + MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$

(También) $4HCl + MnO_2 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$)

b) 250 L (C.N.) $Cl_2 \cdot$ 1 mol Cl_2/22,4 L (C.N.) $\cdot$ 2 mol HCl/1 mol $Cl_2 \cdot$ 1/0,85 (rend.) $\cdot$ 36,5 g HCl/1 mol $\cdot$ 100 g solución/35 g HCl $\cdot$ 1 cm^3/1,183 g = 2315 cm^3 de disolución de HCl

c) 250 L (C.N.) $Cl_2 \cdot$ 1 mol Cl_2/22,4 L $\cdot$ 1 mol Mn^{2+}/1 mol $Cl_2 \cdot$ 1/2,315 L = 4,821 mol/L Mn^{2+}

PROBLEMAS PROPUESTOS

AJUSTE DE REACCIONES Y DETERMINACIÓN DE PESOS EQUIVALENTES

▶ 1.1. Ajuste las siguientes reacciones, indicando la especie oxidante y reductora.

En medio ácido:

a) Ion permanganato + ion ferroso → ion manganoso + ion férrico.

b) Sulfuro cuproso + ion sulfato → anhídrido sulfuroso + ion cúprico.

c) Sulfuro arsenioso + ion nitrato → óxido nítrico + ion sulfato + ácido metarsénico.

En medio básico:

d) Hidróxido ferroso + oxígeno → hidróxido férrico.

e) Ion sulfito + hidróxido cobáltico → ion sulfato + hidróxido cobaltoso + agua.

f) Ion clorato + ion crómico → ion cloruro + ion cromato.

g) Óxido ferroso-férrico + ion permanganato → oxido férrico + dióxido de manganeso.

h) Yodo → ion yoduro + ion yodato.

© ITES-Paraninfo

▶ 1.2. Ajuste las siguientes reacciones, indicando la especie oxidante y reductora.

a) Ácido sulfuroso + ion permanganato → ion sulfato + ion manganoso. (disolución ácida).

b) Fósforo (P_4) → ion hipofosfito + fosfina. (disolución básica).

c) Sulfuro ferroso + ion nitrato → óxido nítrico + ion sulfato + ion férrico. (disolución ácida).

d) Sulfuro arsenioso + ion nitrato → óxido nítrico + ion sulfato + ácido arsénico. (disolución ácida).

▶ 1.3. Ajuste las siguientes reacciones, indicando la especie oxidante y reductora.

a) Yodato sódico + sulfito sódico + clorhídrico → sulfato sódico + agua + yodo + cloruro sódico.

b) Óxido ferroso-férrico + hidrógeno → hierro + agua.

c) Fosfato cálcico + carbono + óxido silícico → silicato cálcico + fósforo P_4 + anhídrido carbónico.

▶ 1.4. De las siguientes sustancias oxidantes, señale en cada caso el número de electrones intercambiados, mediante la oportuna reacción iónica:

a)	Permanganato potásico	a	ion manganoso.
b)	Dicromato potásico	a	ion crómico.
c)	Yodo	a	yoduro.
d)	Bromato potásico	a	bromo (medio ácido).
e)	Bromato potásico	a	ion brumuro (medio básico).
f)	Peróxido de hidrógeno	a	agua.
g)	Óxido plumbosoplúmbico	a	óxido plumboso.
h)	Ion cúprico	a	cobre metálico.

▶ 1.5. Escriba las reacciones que se citan y exprese el peso equivalente de los compuestos en negrita. Ajuste las reacciones de oxidación-reducción.

a) Sulfato crómico en su reacción con bromato potásico en medio de hidróxido potásico para dar cromato, bromuro y sulfato potásicos.

b) **Carbonato férrico** en su neutralización a ácido carbónico con ácido yodhídrico.

c) Sulfuro antimonioso en su reacción con HNO_3 para dar ácido antimónico, NO y S.

d) **Sulfuro amónico** en su reacción con ácido clórico para dar bisulfuro amónico.

e) Permanganato potásico en su reacción con óxido ferroso-férrico en medio clorhídrico para dar óxido férrico, dióxido de manganeso y cloruro potásico.

f) Fosfito ferroso en su reacción con dicromato potásico en medio clorhídrico para dar fosfato férrico, cloruro crómico y cloruro potásico.

▶ 1.6. Indique el peso equivalente de los siguientes compuestos en las transformaciones indicadas:

a)	Peróxido de hidrógeno	a	oxígeno.
b)	Ácido nitroso	a	óxido nítrico.

© ITES-Paraninfo

c) Ácido nítrico a hidróxido amónico.

d) Ácido fosforoso a fosfito sódico.

▶ 1.7. Complete las siguientes reacciones, y exprese, en función de los correspondientes pesos moleculares, los pesos equivalentes de los compuestos en negrita.

a) Ácido fosforoso + bromo + 3 hidróxido sódico → fosfato monosódico + 2 **?** + $2H_2O$

b) 3 sulfuro arsenioso + 14 ácido clórico + $18H_2O$ → 14 **?** + 6 ácido arsénico + 9 ácido sulfúrico.

c) 2 yoduro potásico + dióxido de manganeso + 3 ácido sulfúrico → sulfato manganoso + 2 bisulfato potásico + **?** + 2 agua.

d) **Carbonato sódico** + **?** → cloruro sódico + bicarbonato sódico.

▶ 1.8. **a)** Ajuste la siguiente reacción:

sulfuro de cromo(III) + nitrato de manganeso(II) + carbonato sódico → cromato sódico + + manganato sódico + sulfato sódico + dióxido de carbono + monóxido de nitrógeno

b) Determinar n y X en la siguiente ecuación química:

2 yoduro de cromo(III) + 27 cloro + 64 hidróxido sódico → 6 peryodato sódico + + 2 cromato sódico + nX + 32 agua

▶ 1.9. **a)** Ajuste y complete las siguientes reacciones, señalando el oxidante y el reductor:

1. Cloro + hidróxido potásico → cloruro potásico + clorato potásico + ⋯

2. $As + HNO_3 + \cdots \rightarrow NO + H_3AsO_4$

b) 5 g de un ácido soluble en agua fueron tratados con un exceso de Zn y se desprendieron 0,0672 g de $H_2(g)$. Determinar el peso equivalente del ácido. ¿Qué peso de NaOH se necesita para neutralizar a 19 g de ácido?

▶ 1.10. **a)** Ajuste y complete las siguientes reacciones, determinando los pesos equivalentes de los compuestos subrayados en función de su peso molecular-gramo (PM).

1. $\underline{Na_2CO_3} + H^+ \rightarrow NaHCO_3 + Na^+$

2. $3As_2S_3 + 14HClO_3 + 18H_2O \rightarrow 14HCl + 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4$

3. $3NaH_2PO_2 + 2Na_2TeO_4 + 2NaOH \rightarrow 2Te + 3Na_3PO_4 + 4H_2O$

b) Determine el peso equivalente (en función del peso molecular, PM) de los compuestos subrayados en las transformaciones indicadas:

1. $\underline{H_3PO_4} + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + \cdots$

2. $H_2O_2 + \cdots \rightarrow O_2$

▶ 1.11. **a)** Ajuste la siguiente reacción:

$$KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

¿Cuál es el número de oxidación del carbono en el ácido oxálico $H_2C_2O_4$?

© ITES-Paraninfo

b) Ajuste y complete la siguiente reacción en medio ácido:

$$PH_4^+ + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow P + Cr^{3+} + H_2O$$

c) Determine el p-eq del $Al_2(CO_3)_3$ en su reacción con HCl para pasar a ácido carbónico.

d) Determine el peso equivalente del ácido arsénico en su reacción con el hidróxido de potasio para dar hidrógeno arseniato de potasio.

ESTEQUIOMETRÍA

▶ 1.12. Calcule:

a) El número de gramos en 2,4 moles de cromato potásico.

b) El número de moles en 312 g de bromuro cálcico.

c) El número de electrones en 0,082 moles de electrones.

▶ 1.13. El fósforo reacciona con el bromo para dar PBr_3. Si se hacen reaccionar 50 g de fósforo con 200 g de bromo,

a) ¿Cuánto PBr_3 se obtendrá?

b) ¿Qué y cuánto quedará sin reaccionar?

▶ 1.14. Se mezclan masas iguales de cinc y yodo. El yodo se convierte completamente en ZnI_2. ¿Qué parte de la masa del cinc original queda sin reaccionar?

▶ 1.15. Para obtener 98 g de Cr mediante una aluminotermia (proceso de reducción de óxidos metálicos con Al) se ha partido de 152 g de Cr_2O_3 y 54 g de Al en polvo. ¿Cuál ha sido el grado de conversión?

▶ 1.16. Una muestra de 0,596 g de un compuesto gaseoso que contiene solamente boro e hidrógeno ocupa 484 cm^3 a 273 K y 1 atm. Cuando el compuesto se quemó en exceso de oxígeno, todo el hidrógeno se recuperó en la forma de 1,17 g de H_2O y todo el boro como B_2O_3.

a) ¿Cuál es la fórmula empírica y molecular y el peso molecular del compuesto de B-H?

b) ¿Qué masa de B_2O_3 se produjo en la combustión?

▶ 1.17. Dada la reacción:

$$2K_2Cr_2O_7 + 2H_2O + 3S \rightarrow 3SO_2 + 4KOH + 2Cr_2O_3$$

Si se han recogido 5 litros de SO_2 medidos en condiciones normales, se pide:

a) ¿Qué cantidad de S ha reaccionado?

b) ¿Cuánto Cr_2O_3 se ha formado?

c) Si la mezcla de los reactivos ha sido hecha estequiométricamente, calcule la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ que ha reaccionado.

© ITES-Paraninfo

▶ 1.18. Al calentar 4,9 g de $KClO_3$ se produce una pérdida de oxígeno de 0,384 g de acuerdo con la siguiente reacción: $KClO_3(s) \rightarrow KCl(s) + 3/2O_2(g)$. ¿Qué porcentaje de $KClO_3$ se ha descompuesto?

▶ 1.19. Una muestra de NaCl y NaBr se disuelve en agua y se trata con $AgNO_3$ para dar un precipitado de AgCl y AgBr, de acuerdo con las siguientes reacciones:

$$NaCl(ac) + AgNO_3(ac) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(ac)$$

$$NaBr(ac) + AgNO_3(ac) \rightarrow AgBr(s) + NaNO_3(ac)$$

La mezcla obtenida de AgBr y AgCl pesó 10 g. Posteriormente, esta mezcla se calentó en una corriente de $Cl_2(g)$ y produjo una masa total de 8 g de AgCl(s), de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2AgBr(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2AgCl(s) + Br_2(g)$$

Se pide:

a) ¿Cuál era la masa de NaBr en la mezcla original?

b) ¿Y la de NaCl?

▶ 1.20. Una mezcla de bicarbonato de sodio y carbonato de sodio decahidratado se calienta formando carbonato de sodio anhidro. Las reacciones son:

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + 10H_2O(g)$$

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

Si se forman 2,2 g de CO_2 y la pérdida total de masa de la mezcla es de 4,8 g, ¿cuál era la cantidad de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$?

▶ 1.21. Dada la reacción:

$$Fe_2O_3(s) + C(s) \rightarrow CO_2(g) + Fe(s)$$

Se pide:

a) Ajuste.

b) ¿Cuántos kg de C se necesitan para reaccionar con 418 kg de Fe_2O_3?

c) ¿Cuántos kg de coque del 96% p/p de C se necesitan para reaccionar con una tonelada de mena de hierro que contiene 46% p/p de Fe_2O_3?

d) ¿Cuántos kg de hierro podrían obtenerse de 1 tonelada de dicha mena?

▶ 1.22. Se puede preparar CO_2 dejando caer, gota a gota, H_2SO_4 concentrado sobre bicarbonato sódico según la siguiente reacción:

$$NaHCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CO_2(g) + Na_2SO_4(s) + H_2O(l)$$

© ITES-Paraninfo

Se pide:

a) Ajuste la reacción.

b) Si el $NaHCO_3$ usado tiene una pureza del 94% p/p, ¿cuántos g de este compuesto se necesitan para preparar 10 g de CO_2?

c) Si el H_2SO_4 se usa en solución acuosa del 52% p/p y su densidad es de 1,26 g/cm^3, ¿qué volumen de esta solución ha de usarse para obtener 10 g de CO_2?

d) Si se recogen 50 L de CO_2 medidos en C.N., cuando la experiencia se realiza con 150 mL de una solución acuosa de H_2SO_4, ¿cuál es la molaridad de dicha solución?

▶ 1.23. Se quema trinitrotolueno, TNT, un explosivo de fórmula molecular $C_7H_5N_3O_6$ en una corriente de O_2. El análisis de los productos revela que se ha formado una mezcla de CO_2, H_2O y N_2.

Se pide:

a) Ajuste la reacción.

b) Calcule el número de moléculas de O_2 necesarias para reaccionar con $2{,}7 \cdot 10^5$ moléculas de TNT.

c) Calcule los moles de O_2 necesarios para reaccionar con 1,67 g de TNT.

d) Calcule los g de CO_2 a partir de 2,48 g de TNT.

e) Calcule los g de H_2O producidos al reaccionar 12,6 g de TNT con 10,2 g de O_2.

f) Si al quemarse 12,6 g de TNT se recogen 2 g de agua, ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

▶ 1.24. Halle la fórmula empírica de una sustancia cuya composición centesimal en peso es la siguiente: 24,59% de fósforo, 38,09% de oxígeno, 0,8% de hidrógeno y 36,52% de sodio.

▶ 1.25. Calcule las masas de Mg y O que deben combinarse para formar 423,59 g de óxido de Mg sabiendo que 3,068 g de Mg se combinan con 2,018 g de O para formar dicho óxido.

▶ 1.26. Una muestra de un óxido de bario desconocido dio por un exhaustivo calentamiento 5 g de BaO puro y 366 cm^3 de O_2 medidos a 273 K y 1 atm.

Se pide:

a) ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido de naturaleza desconocida?

b) ¿Qué masa de óxido había inicialmente?

▶ 1.27. Se queman 200 cm^3 de una mezcla gaseosa formada por éter etílico, $C_4H_{10}O$, hidrógeno y oxígeno. Después de la combustión completa de los dos primeros queda un volumen de 95 cm^3, el cual se reduce a 15 cm^3 después de absorber todo el CO_2 con hidróxido potásico.

Se pide: Composición, % v/v, de la mezcla inicial.

Nota: Suponga que el agua formada está en estado líquido y que su volumen es despreciable. Todos los volúmenes están medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura.

© ITES-Paraninfo

VOLUMETRÍAS

▶ 1.28. Una solución contiene 3,3 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ en cada 15 mL de solución. Hallar su normalidad, *N*, cuando actúa como base para pasar a ácido carbónico.

▶ 1.29. ¿Cuántos gramos de NaOH serán necesarios para preparar 500 mL de una solución 0,1 *N* que se va a utilizar en una volumetría de neutralización?

▶ 1.30. ¿Cuántos mL de disolución de ácido sulfúrico de densidad 1,841 g/mL y riqueza 98,2% p/p serán necesarios para preparar 1 litro de solución 0,1 *N* de H_2SO_4?

▶ 1.31. ¿Qué volumen de agua deberá añadirse a 500 mL de una disolución de NaOH 0,1500 *N* para obtener otra de título exacto 0,1000 *N*?

▶ 1.32. Calcule la normalidad de una solución de NaOH de la que 100 mL consumen al valorarlos 50 mL de una solución 0,098 *N* de HCl.

▶ 1.33. Calcule la normalidad de una solución de NaOH sabiendo que 23,50 mL de la misma equivalen a 0,4796 g de ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$).

▶ 1.34. Calcule el porcentaje de Fe en un mineral del que 1,5 g se disuelven en 500 mL de HCl, de forma que todo el hierro pasa a disolución en forma de Fe^{2+}. A continuación, 50 mL de esta disolución se valoran con $KMnO_4$ 0,02022 *M*, requiriéndose 15,25 mL.

▶ 1.35. Una muestra de sustancia proteica de 1,0945 g se ataca con H_2SO_4. A la solución resultante se le agrega un exceso apreciable de solución concentrada de NaOH y se calienta. El NH_3 liberado se recoge sobre 50 mL de solución de H_2SO_4 0,1191 *N*. El exceso de ácido consume 10,5 mL de solución de NaOH 0,0984 *N*. Determine el porcentaje de nitrógeno en la muestra.

▶ 1.36. Calcule el % p/p de cada componente en una mezcla de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ si una muestra de 0,531 g requiere 22,08 mL de HCl 0,5001 *N* para su neutralización.

▶ 1.37. Calcule el volumen de HCl 3 *N* que se necesita para disolver 12 g de un carbonato cálcico de 93,2% p/p de pureza.

▶ 1.38. Cien gramos de cierta disolución contienen exactamente 10 g de NaCl, y su densidad es 1,071 g/mL. ¿Cuál es la molaridad y molalidad del NaCl en la solución?

▶ 1.39. ¿Cuántos mL de ácido nítrico, de densidad 1,40 kg/L y riqueza en peso del 65%, serán necesarios para preparar 250 mL de solución 2 *M*?

© ITES-Paraninfo

▶ 1.40. Calcule el porcentaje en peso de Na_2CO_3 en una sosa comercial, sabiendo que para valorar 0,4 g se necesitan 19,7 mL de HCl 0,5 *N*, y que para valorar otros 0,4 g en los que previamente se ha precipitado todo el carbonato con $BaCl_2$, se gastan 19 mL de HCl 0,5 *N*.

▶ 1.41. Calcule la molaridad y la molalidad de 500 mL de una solución que contiene 30,00 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Suponga una densidad de la disolución de 1 g/mL.

▶ 1.42. ¿Cuál es la normalidad, expresada en función del peso molecular cuando así se requiera, de 100 mL de disolución de cada uno de los siguientes reactivos?:

Ácido-Base:

a) Ácido fosfórico 3 *M* cuando se neutraliza a fosfato.

b) Contiene 15 g de hidróxido potásico.

c) Contiene 3 g de ftalato ácido de potasio ($C_8H_4O_4HK$).

d) H_2SO_4 de densidad 1,11 g/mL y riqueza del 16% p/p cuando se neutraliza a sulfato.

▶ 1.43. Dada una disolución de sulfato de aluminio 0,1 *M*, calcule el volumen de NH_3 6,00 *M* que se requiere para reaccionar con el aluminio de 35,0 mL de la solución, según la reacción:

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3NH_4^+$$

▶ 1.44. Dada una solución al 12% p/p de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ y densidad 1,04 g/mL, ¿cuál es su normalidad como ácido?

▶ 1.45. Cuál es la normalidad aproximada de una disolución comercial cuya etiqueta indica «HNO_3 1:1», sabiendo que el ácido nítrico concentrado tiene un peso específico de 1,42, contiene aproximadamente un 70% de HNO_3 en peso y que la notación 1:1 expresa la mezcla de 1 volumen de HNO_3 con un volumen de agua.

▶ 1.46. Para conocer la normalidad de una solución de NaOH se toman 25,0 mL de dicha solución, y se valoran en 39,5 mL de otra de ácido sulfúrico. Esta última se ha preparado tomando 21,8 mL de un bote de ácido sulfúrico concentrado de densidad 1,18 g/mL, que no tiene indicación de riqueza, y añadiendo agua hasta completar 1 litro. Se sabe que una muestra de Na_2CO_3 purísimo, que pesa exactamente 0,6523 g, necesita 25,1 mL de la disolución de ácido sulfúrico para su completa neutralización. Indique las normalidades de ambas soluciones y la riqueza (% p/p) del ácido.

▶ 1.47. **a)** Una disolución se obtiene al añadir agua a 98 g de ácido sulfúrico hasta completar 0,5 litros de disolución. Determine la normalidad (como ácido) y molaridad de esta disolución de ácido sulfúrico.

¿Qué volumen (mL) se necesita de esta disolución para valorar una muestra de 4,106 g de sosa que contiene un 97,418% p/p de NaOH y el resto de Na_2CO_3?

© ITES-Paraninfo

b) Cincuenta mL de una disolución de ácido oxálico (ácido etanodioico $H_2C_2O_4$) necesitan para su valoración 12,3 mL de una disolución 0,103 *M* de permanganato potásico. Se sabe que en la reacción (en medio ácido) el permanganato pasa a catión manganeso (II) y el ácido oxálico a dióxido de carbono. Escriba la reacción iónica ajustada indicando el oxidante y el reductor. Determine la molaridad del ácido oxálico en la disolución inicial, así como la molaridad del catión manganeso (II) en la disolución resultante.

GASES IDEALES

▶ 1.48. Sobre una cierta cantidad de sulfito alumínico, se añade:

a) La cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico, en forma de disolución acuosa al 9,5% en peso y densidad 1,2 g/mL, para que se produzca la siguiente reacción:

sulfito alumínico(s) + HCl(ac) → dióxido de azufre(g) + cloruro alumínico(ac) + agua

b) La cantidad de agua necesaria para que el volumen final de la disolución sea de 2 L.

El dióxido de azufre(g) producido se recoge en un recipiente cerrado de 20 L de capacidad, inicialmente lleno de aire a 20 °C y 1 atm de presión. La presión después de la introducción del dióxido de azufre resultó ser de 1,36 atm.

Se pide:

1. Reacción ajustada.

2. Presiones parciales (atm) en el recipiente antes y después de la introducción del dióxido de azufre.

3. Moles de dióxido de azufre producido y g de sulfito alumínico gastado.

4. Volumen (mL) de disolución de clorhídrico empleado. Molaridad de dicha disolución y concentración molar del cloruro alumínico obtenido.

A continuación se fija la temperatura a 627 °C, reaccionando el oxígeno y el dióxido de azufre (el cual pasa a trióxido de azufre), hasta agotar uno de los dos reactivos.

Se pide:

1. Presiones parciales (atm) antes y después de la reacción a 627 °C?

▶ 1.49. Calcule la densidad del aire (kg/m^3) a 30 °C y 2 atm suponiendo comportamiento ideal. (PM medio del aire = 29 g/mol.)

▶ 1.50. En un matraz de 10 L a 25 °C, se introducen 2,0 g de hidrógeno, 12,0 g de nitrógeno y 18,0 g de metano. Calcule la fracción molar, presión parcial (atm) y concentración en moles/L de cada uno de los gases.

▶ 1.51. Se tiene 112 litros medidos en C.N. de una mezcla de metano y etano. Cuando esta mezcla reacciona con oxígeno se forman 156,8 litros (C.N.) de CO_2.

a) ¿Cuál es la composición volumétrica de la mezcla?

b) ¿Cuántos átomos de C hay en dicha mezcla?

© ITES-Paraninfo

▶ 1.52. A un recipiente de 1 L situado en un laboratorio a 25 °C y 750 mm de Hg de presión se le añade un gramo de $KClO_3$. Se tapa y se calienta hasta la total descomposición del $KClO_3$ en KCl y O_2. Enfriado nuevamente a 50 °C, ¿cuál será la presión dentro del recipiente? Desprecie el volumen ocupado por los sólidos.

▶ 1.53. Un recipiente contiene 0,1 g de H_2 a 25 °C y 0,05 atm. Se introduce aire seco a la misma temperatura en cantidad suficiente para reaccionar con todo el H_2. Determine:

a) La composición (% v/v) de la mezcla final a 40 °C.

b) Presión en el recipiente a 40 °C.

Nota: Suponga que todo el agua se encuentra en fase vapor.

▶ 1.54. Se hace reaccionar una mezcla gaseosa formada por 18 cm^3 de un hidrocarburo desconocido y 82 cm^3 de O_2. El gas residual formado por O_2 y CO_2 ocupa un volumen de 64 cm^3 y al hacerlo pasar por una disolución de potasa cáustica (KOH), para absorber este último gas, el volumen se reduce a 28 cm^3. Halle la fórmula del hidrocarburo.

Nota: Todos los volúmenes están medidos a la misma presión y temperatura.

▶ 1.55. A una temperatura dada un cierto número de gramos de CH_4 ocupan 10 litros a 0,24 atm. Un número igual de gramos del gas B a la misma temperatura ejerce una presión de 0,128 atm al ocupar el mismo volumen. Calcule el peso molecular de B. Si B está compuesto de carbono e hidrógeno con un 80% p de carbono, determine además su fórmula empírica.

▶ 1.56. Un recipiente cerrado contiene una mezcla de gases A y B que ejercen unas presiones parciales de 350 y 210 mm Hg, respectivamente. Después de dejar entrar aire en el recipiente a la misma temperatura y hasta una presión de 760 mm Hg, la composición en peso es de 47% de A, 32% de B y el resto aire. Determine los pesos moleculares de A y B. (PM Aire = 29.)

▶ 1.57. En un recipiente cerrado de 2 L se tiene 7,32 g de un gas G a una presión de 1140 mm Hg y a 27 °C. Se le añade O_2 hasta que la presión es cinco veces la anterior sin modificar la temperatura. A continuación reaccionan completamente G y O_2, quedando una mezcla de CO_2, N_2 y H_2O en la que la presión parcial del CO_2 es el doble de la del N_2. Si el gas G está formado por C, N e H, determine su fórmula molecular.

▶ 1.58. Un gas a 650 mm Hg ocupaba un recipiente de volumen desconocido. Se retiró cierta cantidad de gas que se encontró que ocupaba 1,52 cm^3 a la presión de 1 atm. La presión del gas restante en el recipiente fue de 600 mm Hg. Sabiendo que todas las medidas fueron hechas a la misma temperatura, calcule el volumen del recipiente.

▶ 1.59. Un compuesto gaseoso que se sabe que contiene sólo carbono, hidrógeno y nitrógeno se mezcla con el volumen de oxígeno estequiométricamente necesario para la combustión completa a CO_2, H_2O y N_2. La combustión de 9 volúmenes de la mezcla gaseosa produce 4 volúmenes de CO_2, 6 volúmenes de vapor de agua y 2 volúmenes de N_2, todos a la misma temperatura y presión.

© ITES-Paraninfo

Se pide:

a) ¿Cuántos volúmenes de oxígeno se necesitan para la combustión?

b) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

▶ 1.60. Se sabe que 20 gramos de una mezcla de azufre y carbono producen al quemarse con la cantidad necesaria de aire, 120 litros de gases (SO_2, CO_2, N_2) medidos a 1,5 atm y 78 °C. Calcule la composición (% p/p) inicial de la mezcla.

▶ 1.61. Un litro de un gas A, a 2 atm de presión, y 2 L de un gas B, a 3 atm de presión, se mezclan en un recipiente de 4 L. Determine:

a) La presión final de la mezcla gaseosa si la temperatura durante todo el proceso ha permanecido constante.

b) La masa molecular media de la mezcla, si la masa total de la mezcla es de 24 g y la temperatura de 333 K.

c) Si la temperatura de A hubiese sido de 300 K, la de B de 400 K y la temperatura final de la mezcla 600 K, ¿cuál será la presión final?

▶ 1.62. Una mezcla de gases (CO, CO_2, H_2 y N_2) que ocupa 1 m^3 se hace reaccionar con un volumen V de aire (21% v/v de O_2, 79% v/v de N_2). El gas que se obtiene después de la combustión se hace pasar por un secador donde se retiene el 90% del agua. El gas final ocupa un volumen de 2,7272 m^3 y tiene la siguiente composición volumétrica: 18,41% CO_2, 0,22% H_2O, 74,37% N_2 y 7,00% O_2. Todos los volúmenes se han medido en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Se pide: Composición de la mezcla inicial (% v/v) y volumen, *V*, de aire reaccionante.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 1.1

Oxidante: especie en **negrita**.

a) $\mathbf{MnO_4^-} + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

b) $Cu_2S + 4\mathbf{SO_4^=} + 12H^+ \rightarrow 5SO_2 + 2Cu^{2+} + 6H_2O$

c) $3As_2S_3 + 28\mathbf{NO_3^-} + 10H^+ \rightarrow 28NO + 9SO_4^= + 6HAsO_3 + 2H_2O$

d) $4Fe(OH)_2 + \mathbf{O_2} + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$

e) $SO_3^= + 2\mathbf{Co(OH)_3} \rightarrow SO_4^= + 2Co(OH)_2 + H_2O$

f) $\mathbf{ClO_3^-} + 2Cr^{3+} + 10OH^- \rightarrow Cl^- + 2CrO_4^= + 5H_2O$

g) $6Fe_3O_4 + 2\mathbf{MnO_4^-} + H_2O \rightarrow 9Fe_2O_3 + 2MnO_2 + 2OH^-$

h) $3I_2$ $(5/2\mathbf{I_2} + 1/2I_2) + 6OH^- \rightarrow 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$

RESOLUCIÓN 1.2

Oxidante: especie en **negrita**.

a) $5H_2SO_3 + 2\mathbf{MnO_4^-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^= + 4H^+ + 3H_2O$

© ITES-Paraninfo

b) $P_4(1/4\mathbf{P_4} + 3/4P_4) + 3OH^- + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO_2^- + PH_3$

c) $FeS + 3\mathbf{NO_3^-} + 4H^+ \rightarrow 3NO + SO_4^= + Fe^{3+} + 2H_2O$

d) $3As_2S_3 + 28\mathbf{NO_3^-} + 10H^+ + 4H_2O \rightarrow 28NO + 9SO_4^= + 6H_3AsO_4$

Resolución 1.3

Oxidante: especie en **negrita.**

a) $2\mathbf{NaIO_3} + 5Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow I_2 + 5Na_2SO_4 + H_2O + 2NaCl$

b) $\mathbf{Fe_3O_4} + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$

c) $2\mathbf{Ca_3(PO_4)_2} + 5C + 6SiO_2 \rightarrow P_4 + 5CO_2 + 6CaSiO_3$

Resolución 1.4

a) $KMnO_4$ $\quad MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

b) $K_2Cr_2O_7$ $\quad Cr_2O_7^= + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

c) I_2 $\quad I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

d) $KBrO_3$ $\quad BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow 1/2Br_2 + 3H_2O$

e) $KBrO_3$ $\quad BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Br^- + 6OH^-$

f) H_2O_2 $\quad H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

g) Pb_3O_4 $\quad Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 3PbO + H_2O$

h) Cu^{2+} $\quad Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Resolución 1.5

a) $Cr_2(SO_4)_3 + KBrO_3 + 10KOH \rightarrow KBr + 2K_2CrO_4 + 5H_2O + 3K_2SO_4$
oxidante = $KBrO_36$ reductor = $(Cr_2(SO_4)_3$

b) p-eq = $PM(Fe_2(CO_3)_3)/6$

c) $3Sb_2S_3 + 10HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 9S + 10NO + 6H_3SbO_4$
oxidante = HNO_3 reductor = Sb_2S_3

d) p-eq = $PM((NH_4)_2S)/1$

e) $2KMnO_4 + 6Fe_3O_4 + 2HCl \rightarrow 2MnO_2 + 9Fe_2O_3 + 2KCl + H_2O$
oxidante = $KMnO_4$) reductor = Fe_3O_4

f) $2FeHPO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl \rightarrow 2FePO_4 + 2CrCl_3 + 2KCl + 5H_2O$
oxidante = $K_2Cr_2O_7$) reductor = $FeHPO_3$

Resolución 1.6

a) $H_2O_2 \rightarrow O_2$ $\quad PM\ (H_2O_2)/2$

b) $HNO_2 \rightarrow NO$ $\quad PM\ (HNO_2)/1$

c) $HNO_3 \rightarrow NH_4OH$ $\quad PM\ (HNO_3)/8$

d) $H_3PO_3 \rightarrow Na_2HPO_3$ $\quad PM\ (H_3PO_3)/2$

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 1.7

a) $H_3PO_3 + Br_2 + 3NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + 2NaBr + 2H_2O$

b) $3As_2S_3 + 14HClO_3 + 18H_2O \rightarrow 14HCl + 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4$

c) $2KI + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2KHSO_4 + I_2 + 2H_2O$

d) $Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + NaHCO_3$ p-eq $(NaCO_3)$ = PM

RESOLUCIÓN 1.8

a) $Cr_2S_3 + 15Mn(NO_3)_2 + 20Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 15Na_2MnO_4 + 30NO + 20CO_2$
reductor = Cr_2S_3 oxidante = $Mn(NO_3)_2$

b) $n = 54$ X = NaCl reductor = CrI_3 oxidante = Cl_2

RESOLUCIÓN 1.9

a) Reacción 1 ajustada: $6Cl_2 + 12KOH \rightarrow 10KCl + 2KClO_3 + 6H_2O$
Reacción 2 ajustada: $3As + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO$

1	**Cl_2**	**Cl_2**
2	**HNO_3**	**As**

b) p-eq del ácido = 5/0,0672 = 74,4 g g de NaOH = $40 \cdot 19/74{,}4 = 10{,}21$

RESOLUCIÓN 1.10

a) **1.** $\underline{Na_2CO_3} + H^+ \rightarrow NaHCO_3 + Na^+$ p-eq = PM/1

2. $3As_2S_3 + 14HClO_3 + 18H_2O \rightarrow 14HCl + 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4$

3. $3NaH_2PO_2 + 2Na_2TeO_4 + 2NaOH \rightarrow 2Te + 3Na_3PO_4 + 4H_2O$

b) **1.** $\underline{H_3PO_4} + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + \cdots$ p-eq = PM/2

2. $\underline{H_2O_2} + \cdots \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ p-eq = PM/2

RESOLUCIÓN 1.11

a) $2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$
reductor = oxálico oxidante = permanganato potásico
número de oxidación del carbono en el ácido oxálico $H_2C_2O_4$ = +3

b) $2PH_4^+ + CrO_7^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2P + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

c) $Al_2(CO_3)_3 + 6HCl \rightarrow 3H_2CO_3 + \cdots$ p-eq = PM/6

d) $H_3AsO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HAsO_4 + \cdots$ p-eq = PM/2

RESOLUCIÓN 1.12

a) 466 g **b)** 1,56 mol **c)** $4{,}94 \cdot 10^{22}\ e^-$

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 1.13

a) 226 g **b)** 24 g de fósforo

RESOLUCIÓN 1.14

74,2%

RESOLUCIÓN 1.15

94,23%

RESOLUCIÓN 1.16

a) BH_3 B_2H_6 27,6 g/mol **b)** 1,51 g

RESOLUCIÓN 1.17

a) 7,14 g **b)** 22,6 g **c)** 43,7 g

RESOLUCIÓN 1.18

20%

RESOLUCIÓN 1.19

a) 4,63 g **b)** 0,644 g

RESOLUCIÓN 1.20

2,72 g

RESOLUCIÓN 1.21

a) $2Fe_2O_3(s) + 3C(s) = 3CO_2(g) + 4Fe(s)$

b) 47 kg

c) 54 kg

d) 321,7 kg

RESOLUCIÓN 1.22

a) $2NaHCO_3 + H_2SO_4 = 2CO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

b) 20,31 g

c) 17 cm^3

d) 7,45 M

RESOLUCIÓN 1.23

a) $4C_7H_5N_3O_6 + 21O_2 = 28CO_2 + 6N_2 + 10H_2O$

b) $1{,}42 \cdot 10^6$ moléculas

c) 0,0386 mol

d) 3,3625 g

e) 2,5 g

f) 80%

RESOLUCIÓN 1.24

$(Na_2PHO_3)_n$

RESOLUCIÓN 1.25

168,1 g de oxígeno y 255,49 g de magnesio

RESOLUCIÓN 1.26

a) BaO_2 **b)** 5,523 g

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 1.27

10% éter, 15% hidrógeno y 75% oxígeno

RESOLUCIÓN 1.28

1,54 *N*

RESOLUCIÓN 1.29

2 g

RESOLUCIÓN 1.30

2,7 mL

RESOLUCIÓN 1.31

250 mL

RESOLUCIÓN 1.32

0,0490 *N*

RESOLUCIÓN 1.33

0,1 *N*

RESOLUCIÓN 1.34

57,34% p/p

RESOLUCIÓN 1.35

6,3% p/p

RESOLUCIÓN 1.36

$CaCO_3$ = 78,64% p/p $MgCO_3$ = 21,36% p/p

RESOLUCIÓN 1.37

74,56 mL

RESOLUCIÓN 1.38

1,8308 *M* 1,899 *m*

RESOLUCIÓN 1.39

34,6 mL

RESOLUCIÓN 1.40

4,64%

RESOLUCIÓN 1.41

0,206 *M* 0,219 *m*

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 1.42

a) 9 **b)** 150/PM **c)** 30/PM **d)** 355,2/PM

RESOLUCIÓN 1.43

3,5 mL

RESOLUCIÓN 1.44

1,9810 *N*

RESOLUCIÓN 1.45

7,89 *N*

RESOLUCIÓN 1.46

H_2SO_4: 0,4903 *N* NaOH: 0,7747 *N* Riqueza H_2SO_4: 93,39%

RESOLUCIÓN 1.47

a) $N = 4$ $M = 2$ $V = 25,5$ mL

b) $2MnO_4^- + 5C_2O_4^= + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

$KMnO_4$	**$H_2C_2O_4$**	**0,0633**	**0,0203**

RESOLUCIÓN 1.48

a) $Al_2(SO_3)_3(s) + 6HCl(ac) \rightarrow 3SO_2 + 3H_2O + 2AlCl_3$

b)

$N_2(g)$		$O_2(g)$		$SO_2(g)$	
p_{antes}	$p_{después}$	p_{antes}	$p_{después}$	p_{antes}	$p_{después}$
0,79	0,79	0,21	0,21	0	0,36

c) Moles SO_2 producido = 0,3$Al_2(SO_3)_3$ gastado = 29,4 p-eq $Al_2(SO_3)_3$ = 49 g

d) Volumen, mL, de HCl = 192,1 [HCl] = 3,123 [$AlCl_3$] obtenido = 0,1 *M*

e)

$N_2(g)$		$O_2(g)$		$SO_2(g)$		$SO_3(g)$	
p_{antes}	$p_{después}$	p_{antes}	$p_{después}$	p_{antes}	$p_{después}$	p_{antes}	$p_{después}$
2,43	2,43	0,645	0,092	1,107	0	0	1,107

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 1.49

2,33 kg/m^3

RESOLUCIÓN 1.50

$X_{H_2} = 0{,}392$	$X_{N_2} = 0{,}168$	$X_{CH_4} = 0{,}441$
$P_{H_2} = 2{,}444$ atm	$P_{N_2} = 1{,}046$ atm	$P_{CH_4} = 2{,}750$ atm
$[H_2] = 0{,}1$ mol/L	$[N_2] = 0{,}0428$ mol/L	$[CH_4] = 0{,}1125$ mol/L

RESOLUCIÓN 1.51

a) $CH_4 = 60\%$ $4{,}2 \cdot 10^{24}$

RESOLUCIÓN 1.52

1,39 atm

RESOLUCIÓN 1.53

a) $H_2O = 34{,}7\%$ $N_2 = 65{,}3\%$ **b)** 0,151 atm

RESOLUCIÓN 1.54

C_2H_4

RESOLUCIÓN 1.55

C_2H_6 PM = 30

RESOLUCIÓN 1.56

A = 37,1 g/mol B = 42,1 g/mol

RESOLUCIÓN 1.57

a) 7 volúmenes **b)** $C_2H_8N_2$

RESOLUCIÓN 1.58

23,1 cm^3

RESOLUCIÓN 1.59

7 volúmenes $C_2H_6N_2$

RESOLUCIÓN 1.60

C = 60% S = 40%

RESOLUCIÓN 1.61

a) 2 atm **b)** 82 g **c)** 3,25 atm

RESOLUCIÓN 1.62

$CO = 40{,}33\%$; $CO_2 = 9{,}87\%$; $H_2 = 6{,}00\%$; $N_2 = 43{,}80\%$; V = 2,013 m^3

© ITES-Paraninfo

2

En este capítulo...

2.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Termoquímica I

© ITES-Paraninfo

2.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Termoquímica:
Parte de la termodinámica que estudia los cambios de energía (normalmente en forma de calor) que se producen en las reacciones químicas.

Sistema:
Parte del universo físico, separada física o idealmente del resto del mismo, que es objeto de estudio. Los límites del sistema se llaman contorno o frontera.

Sistema aislado:
Sistema que no intercambia materia ni energía con su entorno (ambiente o alrededores). Todo sistema aislado alcanza espontáneamente un estado de equilibrio.

Sistema cerrado:
Sistema que no intercambia materia con su entorno, pero sí puede intercambiar energía (las paredes del contorno son diatérmicas). (**Sistema abierto** en caso contrario.)

Sistema adiabático:
Sistema que no intercambia calor con el entorno. Las paredes del contorno son adiabáticas.

Estado del sistema:
Conjunto particular de valores de **todas** las propiedades (variables) de un sistema que establece unívocamente su configuración.

Estado de equilibrio:
Estado de un sistema tal que éste no interacciona en modo alguno con el entorno, y los valores de todas sus propiedades permanecen invariables en el tiempo.

Variables y funciones de estado (de equilibrio):
Cuando un sistema se encuentra en un estado de equilibrio, los valores de **todas** sus propiedades (variables dependientes o **funciones de estado**) quedan determinados por los valores de un número reducido de propiedades denominadas **variables de estado** (variables independientes). Al mínimo número de dichas variables de estado se denomina **grados de libertad**.

Cuando se modifica el equilibrio de un sistema (mediante un proceso o transformación), el sistema evoluciona hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Los valores de las funciones de estado (***P, V, T, H, U, S, G***) no dependen del camino recorrido, son funciones de punto. El calor, q, y el trabajo, W, no son funciones de estado, sino que son funciones de línea que sí dependen del camino recorrido.

Criterio de signos:
La energía que entra (se comunica, absorbe) a un sistema es positiva; la que sale (se desprende) de un sistema es negativa.

Trabajo de expansión:
El trabajo realizado por un sistema que se expande contra una presión exterior viene dado por:

$$W_{\text{expansión}} = -\int P_{\text{exterior}} \cdot dV$$

(el signo de acuerdo con el criterio adoptado: negativo si el trabajo lo realiza el sistema). Si la presión es constante:

$$W_{\text{expansión}} = -P_{\text{exterior}} \cdot \Delta V$$

© ITES-Paraninfo

Calor específico y capacidad calorífica (c_p o c_v):

Cantidad de calor (c_p en procesos a presión constante y c_v a volumen constante) que hay que suministrar a 1 g (calor específico en J/g · K) o a 1 mol (capacidad calorífica molar o calor específico molar en J/mol · K) de una sustancia, respectivamente, para que su temperatura se incremente 1 °C o 1 K.

Supuesto c independiente de T, y proceso a P constante, la cantidad de calor, q, para que n moles de una sustancia aumenten su temperatura ΔT grados viene dada por:

$$\boldsymbol{q = n \cdot c_p \cdot \Delta T}, \qquad c_p \text{ en J/mol} \cdot \text{K} \qquad \text{y} \qquad \Delta T \text{ en °C} = \Delta T \text{ en K}$$

Primer principio de la termodinámica:

La energía de un sistema y sus alrededores permanece constante (la energía ni se crea ni se destruye). El incremento de energía interna, ΔU, de un sistema es igual a la suma del trabajo realizado sobre el sistema y el calor comunicado al sistema:

$$\boldsymbol{\Delta U = q + w}$$

Aunque q y w son funciones de línea (dependen del camino recorrido), ΔU es función de punto (función de estado). La energía interna, U, es una **propiedad del sistema,** mientras que q y w no son propiedades del sistema.

Procesos a volumen constante:

Las reacciones químicas en las que intervienen sustancias gaseosas generalmente transcurren en recipientes cerrados, es decir, V = cte. (y masa = cte.). Recordando que $W = -\int P_{ex}\,dV$, en este caso $W = 0$, ya que $dV = 0$, y por tanto:

$$\boldsymbol{\Delta U = q_v} \quad \text{y} \quad \boldsymbol{c_v = [dq/dT]_V = dU/dT}$$

Procesos a presión constante:

La mayoría de las reacciones químicas transcurren a P = cte. (normalmente a $P = P_{atm}$). En estas condiciones puede existir un trabajo, por lo que el calor no es igual al cambio de energía interna. Se define una nueva **propiedad del sistema** (función de estado o función de punto) denominada **entalpía (H),** que es igual al calor a presión constante (q_p). La entalpía de un sistema viene dada por la relación:

$$\boldsymbol{H = U + P \cdot V} \qquad \boldsymbol{\Delta H = q_p} \qquad \boldsymbol{c_p = [dq/dT]_P = dH/dT}$$

Derivando respecto a T la ecuación $H = U + P \cdot V$, se obtiene: $c_p = c_v + d(PV)/dT$.

Para sólidos y líquidos:

$$c_p \approx c_v \quad \text{y} \quad \Delta H \approx \Delta U$$

Para gases ideales ($P \cdot V = R \cdot T$):

$$c_p = c_v + d(RT)/dT = c_v + RdT/dT = c_v + R \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{c_p - c_v = R}$$

Calor de reacción:

Se denomina calor de reacción o entalpía de reacción, ΔH_r, a la diferencia entre las entalpías de los productos y las de los reactivos:

$$\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

El calor de reacción normalmente se refiere a reactivos y productos en condiciones estándar de P y T (T = 25 °C = 298 K, P = 1 atm), y entonces se llama **calor normal de reacción,** ΔH_r^o.

© ITES-Paraninfo

Calor de formación:

Se denomina calor de formación al calor de reacción correspondiente a la formación de **un mol** de sustancia a partir de sus **elementos** constituyentes en sus formas **más estables** a 298 K y 1 atm. Las determinaciones termoquímicas proporcionan los valores de los cambios de entalpía, pero no determinan las entalpías absolutas. Los valores absolutos de H o U no pueden ser medidos. **Por definición, la entalpía de formación de los elementos en sus formas más estables, a 298 K y 1 atm, es cero.**

Ley de Hess:

El calor de reacción es independiente del camino seguido por los reactivos para pasar a productos. En consecuencia, si una reacción es suma de otras, el calor de esta reacción será la suma de los calores de reacción de las otras.

Obtención de calores de reacción:

El calor de reacción puede obtenerse a partir de calores de formación, de combustión, de disociación de enlaces, u otros, por aplicación de la ley de Hess. Normalmente, para el cálculo de las ΔH_r^o se utilizan las ΔH_f^o, obteniéndose dichas ΔH_r^o por la ecuación siguiente:

$$\Delta H_r^o = \sum x_j \Delta H^o_{f\,\text{producto}\,j} - \sum x_i \Delta H^o_{f\,\text{reactivo}\,i}$$

donde x_j y x_i son los coeficientes estequiométricos de cada producto y cada reactivo, respectivamente, en la ecuación química.

Energía de enlace:

Se denomina energía de enlace, D, a la energía necesaria para romper homolíticamente (ruptura simétrica del enlace) **un mol de enlaces** de moléculas en estado gaseoso (es una energía de disociación siempre positiva).

Calor de formación de iones en disolución (acuosa):

Es el calor implicado en la reacción de **formación** (a partir de sus elementos en su forma más estable en condiciones estándar, CS) de **un mol** de iones en disolución acuosa, y basándose en que, por convenio, $\Delta H_f^o(H^+(ac)) = 0$.

El calor de la reacción: $1/2Cl_2(g) \rightarrow Cl^-(ac)$, es el calor de formación del ion $Cl^-(ac)$.

Calor de disolución (acuosa):

Es el calor implicado en la reacción de disolución en agua de un mol de sustancia. Así, el calor de disolución del sulfato potásico es el correspondiente a la siguiente reacción:

$$K_2SO_4(s) \rightarrow 2K^+(ac) + SO_4^=(ac)$$

Calor de hidratación (de iones gaseosos):

Es el calor implicado en la disolución acuosa de un mol de iones gaseosos. Así, el calor de hidratación del catión H^+ es el correspondiente a la siguiente reacción:

$$H^+(g) \rightarrow H^+(ac)$$

Calor de atomización (formación de átomos gaseosos):

Es el calor implicado en la **formación** (a partir de sus elementos en su forma más estable en CS) de **1 mol** de átomos gaseosos:

$$1/2I_2(s) \rightarrow I(g)$$

© ITES-Paraninfo

Calor de cambio de fase:

Es el calor implicado en el cambio de fase de 1 mol de sustancia (a P y T constantes).

$$1 \text{ mol sustancia (fase } x) \rightarrow 1 \text{ mol sustancia (fase } y)$$

$A(s) \rightarrow A(l)$ $\quad \Delta H_r = \Delta H_{\text{fusión}}\ (> 0)$ $\qquad A(l) \rightarrow A(s)$ $\quad \Delta H_r = \Delta H_{\text{congelación}} = -\Delta H_{\text{fusión}}$

$A(l) \rightarrow A(g)$ $\quad \Delta H_r = \Delta H_{\text{vaporización}}\ (> 0)$ $\qquad A(g) \rightarrow A(l)$ $\quad \Delta H_r = \Delta H_{\text{condensación}} = -\Delta H_{\text{vaporización}}$

$A(s) \rightarrow A(g)$ $\quad \Delta H_r = \Delta H_{\text{sublimación}}\ (> 0)$ $\qquad A(g) \rightarrow A(s)$ $\quad \Delta H_r = \Delta H_{\text{deposición}} = -\Delta H_{\text{sublimación}}$

También es un cambio de fase un cambio en la estructura cristalina:

$$C\,(s, \text{ grafito}) \rightarrow C\,(s, \text{ diamante})$$

Calor de combustión (ΔH_C^o):

Es el calor normal implicado en la combustión completa de 1 mol de compuesto (constituido normalmente por C, H, S, N y O como elementos mayoritarios) con el O_2 estequiométrico necesario, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$1 \text{ mol compuesto} + nO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + SO_2(g) + N_2(g) + \cdots$$

El calor de combustión se utiliza para un compuesto (combustible) dado (benceno, alcohol, butano, etc.). Para otros combustibles, mezclas complejas de varios compuestos (gasolinas, fuel, etc.), se utiliza el **poder calorífico,** que es el calor **desprendido** en la combustión de la **unidad de comercialización** del mismo (kg para sólidos, L para líquidos y Nm^3 para gases). Aunque se expresa como número positivo, se sobreentiende que es calor desprendido. (Se debe suponer que el agua formada tras la combustión se encuentra en estado líquido y entonces se denomina poder calorífico superior (PCS). Cuando se considere que el agua formada tras la combustión se encuentra en estado gaseoso se denomina poder calorífico inferior (PCI).)

$$\text{PCS(l)} = \frac{\Delta H_C\left(\dfrac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)}{\dfrac{\text{PM}}{\rho \cdot 1000}\left(\dfrac{\text{L}}{\text{mol}}\right)}\ \text{kJ/L}$$

$$\text{PCS(g)} = \frac{\Delta H_C\left(\dfrac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)}{22{,}4 \cdot 10^{-3}\left(\dfrac{\text{Nm}^3}{\text{mol}}\right)}\ \text{kJ/Nm}^3$$

$$\text{PCS(s)} = \frac{\Delta H_C\left(\dfrac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)}{\dfrac{\text{PM}}{1000}\left(\dfrac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)}\ \text{kJ/kg}$$

Primer potencial de ionización (de átomos), I_1:

Energía necesaria para separar un e^- del átomo en estado gaseoso y obtener el catión (g) (lógicamente, referida a un mol de átomos):

$$X(g) \xrightarrow{I_1} X^+(g) + e^-$$

I_1 siempre es positivo (energía a suministrar).

© ITES-Paraninfo

Segundo potencial de ionización, I_2:

Energía necesaria para separar un electrón del catión monovalente positivo en estado gaseoso y obtener el catión divalente positivo en estado gaseoso.

$$X^+(g) \xrightarrow{I_2} X^{2+}(g) + e^-$$

Igualmente se definiría I_3, I_4, etc. (todos positivos y cada vez más positivos).

Afinidad electrónica (de átomos), A:

Energía necesaria para separar un e^- de un anión monovalente gaseoso y obtener el átomo gaseoso (lógicamente, referida a un mol de átomos):

$$X^-(g) \xrightarrow{A} X(g) + e^-$$

Algunos autores utilizan un criterio opuesto, definiendo la afinidad electrónica a la inversa y considerando que si $A > 0$ entonces se trata de energía liberada, lo que viene a ser lo mismo.

Variación de la entalpía con la temperatura: $c_P = [dH/dT]_P$

Si la variación de T no es muy grande, se puede suponer que c_P = constante; entonces: $dH = c_P \cdot dT$ $\Rightarrow$ integrando entre 298 K (25 °C) y T, se obtiene (para un mol):

$$\boldsymbol{H_T = H_{298} + c_P \cdot (T - 298)}$$

Nota: Mientras no se especifique lo contrario, se debe suponer ΔH_r^o = cte.

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 2.1. A partir de ciertos valores de energías de enlace se ha podido construir la siguiente tabla:

ΔH_f^o kJ/mol	−80	−100	−400	−300	−250	200	700

Se sabe también que la capacidad calorífica molar a presión constante del etano es 53 J/mol · K y que la constante universal de los gases, R, vale 8,314 J/mol · K = 1,986 cal/mol · K. Basándose en estos datos:

a) Calcule el poder calorífico inferior del propano en kJ/Nm^3.

b) Calcule el calor de combustión del etano.

c) Exprese la c_P del etano en J/mol °C y en cal/g °C.

RESOLUCIÓN

a) $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O(g)$ $\Delta H_{CI} = -4 \cdot 250 - 3 \cdot 400 + 100 = -2100$ kJ/mol

PCI = 2100 · 1000/22,4 = 93 750 kJ/Nm^3 PCI = 93 750 kJ/Nm^3

© ITES-Paraninfo

b) $CH_4 \rightarrow C(g) + 4H(g)$ $\Delta H_1 = 4D_{C—H}$

$700 + 4 \cdot 200 + 80 = 4D_{C—H}$ $D_{C—H} = 395 kJ/mol$

$C_3H_8 \rightarrow 3C(g) + 8H(g)$ $\Delta H_2 = 8D_{C—H} + 2D_{C—C}$

$3 \cdot 700 + 8 \cdot 200 + 100 = 8 \cdot 395 + 2D_{C—C}$ $D_{C—C} = 320$ kJ/mol

$2C(g) + 6H(g) \rightarrow C_2H_6$ $\Delta H_3 = -6D_{C—H} - D_{C—C}$

$\Delta H_f(C_2H_6) - 2 \cdot 700 - 6 \cdot 200 = -6 \cdot 395 - 320$ $\Delta H_f C_2H_6 = -90$ kJ/mol

$C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O(l)$ $\Delta H^o_C = -2 \cdot 400 - 3 \cdot 300 + 90 = -1610$

$\Delta H = -1610$ kJ/mol

c) (recuérdese que ΔT en $K = \Delta T$ en °C) $c_P = 53$ J/mol °C

$$c_P = 53 \cdot \frac{1{,}986}{8{,}314} \cdot \frac{1}{30} = 0{,}422 \text{ cal/g} \cdot °C$$

▶ 2.2. Escriba las reacciones en las que está implicada la variación de energía que se indica y la ecuación de cálculo de las mismas, utilizando los datos de las tablas (calores de formación, capacidades caloríficas, potenciales de ionización y afinidades electrónicas) necesarios en cada caso:

a) Calor de hidratación del ion sodio.

b) Calor de disolución del sulfato sódico.

c) Energía de enlace C═O.

d) Energía reticular del cloruro cálcico.

e) Calor de vaporización del alcohol etílico a 120 °C.

f) Sabiendo que el calor de atomización del C(s) es 716,7 kJ/mol y que las energías de enlace C—C, C—H y H—H son 602,5, 335 y 432 kJ/mol, respectivamente, determine el calor de formación del $C_2H_6(g)$.

g) Calcule la diferencia entre los poderes caloríficos superior e inferior, expresados en kJ/mol, del ácido acético, sabiendo que su calor de formación es −484,3 kJ/mol y que los calores de formación del agua líquida y del vapor de agua son −285,8 y −241,8 kJ/mol, respectivamente.

h) Los calores de formación y disolución del ácido clorhídrico gaseoso son −92,3 y −74,8 kJ/mol, respectivamente. Calcule el calor de formación de $Cl^-(ac)$.

RESOLUCIÓN

a) $Na^+(g) \rightarrow Na^+(ac)$ $\Delta H = \Delta H_f[Na^+(ac)] - \Delta H_f[Na^+(g)]$

b) $Na_2SO_4(s) \rightarrow 2Na^+(ac) + SO_4^=(ac)$

$\Delta H = \Delta H_f[2Na^+(ac)] + \Delta H_f[SO_4^=(ac)] - \Delta H_f[Na_2SO_4(s)]$

c) $1/2CO_2(g) \rightarrow 1/2C(g) + O(g)$ $\Delta H = 1/2\Delta H_f[C(g)] + \Delta H_f[O(g)] - 1/2\Delta H_f[CO_2(g)]$

d) $Ca^{2+}(g) + Cl^-(g) \rightarrow Ca_2Cl(s)$

$\Delta H = \Delta H_f[Ca_2Cl(s)] - (I_1[Ca] + I_2[Ca] + \Delta H_f[Ca(g)]) - (-A[Cl] + \Delta H_f[Cl(g)])$

e) $CH_3CH_2OH(l) \rightarrow CH_3CH_2OH(g)$ $\Delta H = \Delta H_f(g) - \Delta H_f(l) + (c_p(g) - c_p(l)) \cdot 10^{-3}(120-25)$

© ITES-Paraninfo

f) A $2C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ $\Delta H_f[C_2H_6(g)]$

B $2C(s) \rightarrow 2C(g)$ $2\Delta H_f[C(g)]$

C $3H_2(g) \rightarrow 6H(g)$ $3D_{H—H}$

D $2C(g) + 6H(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ $-D_{C—C} - 6D_{C—H}$ A = B + C + D = 116,9kJ/mol

g) A $CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$ PCS

B $CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$ PCI

A − B = $2(\Delta H_f[H_2O(l)] - \Delta H_f[H_2O(g)])$ = 88 kJ/molPCS − PCI

h) A $1/2Cl_2(g) \rightarrow Cl^-(ac)$ $\Delta H_f[Cl^-(ac)]$

B $1/2Cl_2(g)\ 1/2H_2(g) \rightarrow HCl(g)$ $\Delta H_f[HCl(g)]$

C $HCl(g) \rightarrow Cl^-(ac) + H^+(ac)$ $\Delta H_d[HCl(g)]$

D $H^+(ac) \rightarrow 1/2H_2(g)$ $\Delta H_f[H^+(ac)] = 0$ A = B + C + D = −167,1 kJ/mol

▶ 2.3. El transbordador espacial norteamericano utiliza cohetes propulsores de combustible sólido basados en la oxidación del Al por el perclorato amónico, reacción que libera una enorme cantidad de energía:

a) Sabiendo que los pesos equivalentes del oxidante (el perclorato) y del reductor (el Al) son, respectivamente, PM/5 y PM/3, ajuste la reacción:

$$Al(s) + NH_4ClO_4(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + N_2(g) + HCl(g) + H_2O(g)$$

b) Indique la ecuación termoquímica correspondiente a la ΔH_f^o del perclorato.

c) Con los datos de las Tablas TQ y sabiendo que la entalpía de formación del perclorato amónico vale −295,3 kJ/mol, determine el calor de la reacción del apartado a).

d) Calcule los kg de agua líquida a 25 °C y 1 atm que se pueden convertir en vapor a 150 °C y 1 atm por cada mol de aluminio que reacciona.

RESOLUCIÓN

a) Semirreacción oxidación: $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

Semirreacción reducción: $2NH_4ClO_4 + 8H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 2Cl^- + 8H_2O$

Reacción global: $10Al(s) + 6NH_4ClO_4(s) \rightarrow 5Al_2O_3(s) + 3N_2(g) + 6HCl(g) + 9H_2O(g)$

b) $2O_2(g) + 1/2N_2(g) + 1/2Cl_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow NH_4ClO_4(s)$

c) $\Delta H^o = 5\Delta H_f^o[Al_2O_3(s)] + 6\Delta H_f^o[HCl(g)] + 9\Delta H_f^o[H_2O(g)] - 6\Delta H_f^o[NH_4ClO_4(s)] =$
$= -9338,2$ kJ/mol

d) $H_2O(l, 25\,°C) \xrightarrow{\Delta H_1^o} H_2O(g, 25\,°C) \xrightarrow{\Delta H_2^o} H_2O(g, 225\,°C)$

$\Delta H^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o = 44 + (33,6 \cdot 200)/1000 = 50,72$ kJ/mol H_2O

Calor absorbido por el H_2O (kJ): $50,72 \cdot n$ = Calor desprendido por mol de reacción: 9338,2 kJ, de donde:

$$n = 184,1 \text{ mol } H_2O \Rightarrow 3,3 \text{ kg}$$

© ITES-Paraninfo

▶ 2.4. **a)** A partir de los datos de las tablas de datos termoquímicos referentes a etano y propano, se pide:

1. Determine la contribución de un grupo metileno, —CH_2—, al calor de combustión del propano

$$CH_3CH_3(g) + 7/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H^o_C(C_2) = -1560{,}4 \text{ kJ} \quad (I)$$

$$CH_3CH_2CH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H^o_C(C_3) = -2219{,}2 \text{ kJ}$$

Un grupo metileno es lo que diferencia al etano del propano, luego:

Contribución: $\Delta H^o_C(C_3) - \Delta H^o_C(C_2) = -658{,}8$ kJ (el grupo —CH_2— aporta 658,8 kJ)

2. Compare los poderes caloríficos inferiores (PCI) (en kJ/kg) de dichos hidrocarburos

$$CH_3CH_3(g) + 7/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H^o_C(C_2) = -1560{,}4 \text{ kJ} \quad (I)$$

$$3H_2O(l) \rightarrow 3H_2O(g) \qquad 3 \cdot \Delta H^o_{vap}(H_2O) = 3 \cdot 44 = 132 \text{ kJ}$$

$$CH_3CH_3(g) + 7/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g) \Delta H^o(C_2) = -1560{,}4 + 132 = \\ = -1428{,}4 \text{ kJ} \quad (II)$$

$$\Delta H^o(C_3) = \Delta H^o_C(C_3) + 4 \cdot \Delta H^o_{vap}(H_2O) = -2043{,}2 \text{ kJ}$$

$$PCI(C_2)(kJ/kg) = |\Delta H^o(C_2)| \cdot (1000/M) = 47\,613$$

$$PCI(C_3)(kJ/kg) = |\Delta H^o(C_3)| \cdot (1000/M) = 46\,436$$

b) Mediante una ecuación (**sin necesidad de realizar ningún cálculo**) indique la relación existente entre la entalpía de la reacción de combustión del etano en la que el agua se encuentra en forma de vapor y las entalpías de los enlaces involucrados (rotos y formados) en dicha reacción.

$$\Delta H^o(C_2) = \sum D(\text{reactivos}) - \sum D(\text{productos})$$

$$\Delta H^o(C_2) = 6 \cdot D_{C—H} + D_{C—C} + 7/2 \cdot D_{O=O} - 4 \cdot D_{C=O} - 6 \cdot D_{O—H}$$

c) Determine a cuál de los átomos del segundo periodo cuesta menos energía arrancarle tres electrones, e indique el valor correspondiente

$$\text{Al Boro: } I_1 + I_2 + I_3 = 6887 \text{ kJ/mol}$$

▶ 2.5. Escriba la reacción correspondiente y calcule, a partir de los datos de las tablas, las energías que se piden (a 25 °C si no se indica lo contrario). Indique **siempre** las unidades correspondientes.

a) Calor de vaporización del metanol

$$CH_3OH(l) \rightarrow CH_3OH(g)$$

$$\Delta H_{vap} = \Delta H^o_f(CH_3OH(g)) - \Delta H^o_f(CH_3OH(l)) = -201{,}6 \text{ kJ/mol} - (-239{,}1 \text{ kJ/mol}) = 37{,}5 \text{ kJ/mol}$$

© ITES-Paraninfo

b) Calor necesario para pasar $H_2O(l)$ a 25 °C a $H_2O(g)$ a 125 °C, a 1 atm

$$H_2O(1{,}25\,°C) \rightarrow H_2O(g,\ 125\,°C)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f^o(H_2O(g,\ 125\,°C)) - \Delta H_f^o(H_2O(l,\ 25\,°C)) = \Delta H_f^o(H_2O(g,\ 25\,°C)) + c_p(H_2O(g))\Delta T - \Delta H_f^o(H_2O(l,\ 25\,°C)) = -241{,}8\ \text{kJ/mol} + 33{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ/mol} \cdot \text{grado} \cdot 100° - (-285{,}8\ \text{kJ/mol}) = 47{,}36\ \text{kJ/mol}$$

c) Calor de disolución del bicarbonato sódico sólido

$$NaHCO_3(s) \rightarrow Na^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

$$\Delta H_{dis} = \Delta H_f^o(Na^+(ac) + \Delta H_f^o(HCO_3^-(ac)) - \Delta H_f^o(NaHCO_3(s)) = 17{,}5\ \text{kJ/mol}$$

d) Poder calorífico superior del *n*-butano gaseoso

$$C_4H_{10}(g) + 13/2O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$$

$$\Delta H_{Comb}^o = \Delta H_f^o(\text{productos}) - \Delta H_f^o(\text{reactivos}) = -2876{,}5\ \text{kJ/mol}$$

$$PCS = 128\,415{,}2\ \text{kJ/Nm}^3$$

e) Ídem inferior

$$C_4H_{10}(g) + 13/2O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$$

$$PCI = 118\,593{,}7\ \text{kJ/Nm}^3$$

f) Energía que se pierde si en la combustión del *n*-butano un 10% del carbono se convierte en CO(g).

Se formarán 0,4 mol de CO por mol de butano. Por cada mol de CO se pierde la diferencia entre la entalpía de formación del CO_2 y la del CO.

$\Delta H_{perdida} = 0{,}4$ mol CO/mol butano · (393,5 kJ/mol − 110,5 kJ/mol) = 113,2 kJ/mol butano

g) Entalpía de formación del 1-cloro, 2-fluoretano (g), a partir de las energías de los enlaces involucrados (energías de enlace (kJ/mol): C—C 330,6, C—H 415,8, C—Cl 324,7, C—F 492,2)

$$ClCH_2 - CH_2F(g) \rightarrow F(g) + Cl(g) + 4H(g) + 2C(g)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f^o(F(g)) + \Delta H_f^o(Cl(g)) + 2\Delta H_f^o(C(g)) + 4\Delta H_f^o(H(g)) - \Delta H_f^o(ClCH_2 - CH_2F(g)) =$$

$$= D_{Cl—C} + D_{F—C} + D_{C—C} + 4D_{C—H} \rightarrow \Delta H_f^o(ClCH_2 - CH_2F(g)) = -304{,}6\ \text{kJ/mol}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 2.1.

a) Determine la energía del enlace F—H en el ácido fluorhídrico.

b) Calcule la energía del enlace Cl—C en el tetracloruro de carbono.

© ITES-Paraninfo

▶ 2.2. A partir de los siguientes datos calcule la energía del enlace N—H en el amoníaco:

$$2NH_3(g) + 3/2O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2O(g) \quad \Delta H_r^o = -182{,}8 \text{ kcal}$$
$$3H_2O(g) \rightarrow 3H_2(g) + 3/2O_2(g) \quad \Delta H_r^o = 204{,}9 \text{ kcal}$$
$$N_2(g) \rightarrow 2N(g) \quad \Delta H_r^o = 225{,}8 \text{ kcal}$$
$$3H_2(g) \rightarrow 6H(g) \quad \Delta H_r^o = 312{,}5 \text{ kcal}$$

▶ 2.3. Determine el calor de combustión a 25 °C y 1 atm de los siguientes compuestos:

a) Formaldehído HCHO(g). Dato: $\Delta H_f^o(HCHO(g)) = -108{,}7$ kJ/mol.

b) Sulfuro de carbono líquido S_2C.

c) Etileno C_2H_4.

▶ 2.4. Calcule la entalpía de formación del $Ca(OH)_2(s)$ a partir de los siguientes datos:

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l) \quad \Delta H_r^o = -68{,}3 \text{ kcal}$$
$$CaO(s) + H_2O(l) = Ca(OH)_2(s) \quad \Delta H_r^o = -15{,}3 \text{ kcal}$$
$$Ca(s) + 1/2O_2(g) = CaO(s) \quad \Delta H_r^o = -151{,}8 \text{ kcal}$$

▶ 2.5. Determine los poderes caloríficos superior e inferior del metano.

▶ 2.6. Calcule el calor de disolución correspondiente a las siguientes reacciones:

a) $MgCl_2(s) = 2Cl^-(ac) + Mg^{2+}(ac)$

b) $BaSO_4(s) = SO_4^{2-}(ac) + Ba^{2+}(ac)$

c) ¿Cuál de las dos sales es probablemente más soluble?

▶ 2.7. Calcule la energía que hay que suministrar para vaporizar 1 kg de agua a 100 °C.

▶ 2.8. Halle el calor de reacción para: $CO(g) + 1/2O_2 \rightarrow CO_2(g)$

a) a 25 °C.

b) a 500 °C.

▶ 2.9. Partiendo de carbón, aire y agua se puede llegar a obtener ácido nítrico. En el proceso de fabricación se produce la siguiente secuencia de reacciones:

$$C(s) + 2H_2O(g) = CO_2(g) + 2H_2(g)$$
$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$$

© ITES-Paraninfo

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) = 4NO(g) + 6H_2O(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$$
$$3NO_2(g) + H_2O(l) = 2NO_3^-(ac) + 2H^+(ac) + NO(g)$$

a) Determine las entalpías de reacción en condiciones estándar de cada una de las etapas.

b) Determine la estequiometría total y el calor de reacción total.

▶ 2.10. Justifique la mayor o menor fuerza del enlace X—Cl en Cl_3B, Cl_4C y Cl_3P en función de la información disponible en las tablas termoquímicas.

▶ 2.11. Escriba las reacciones químicas y calcule el cambio de energía experimentado:

a) Primer potencial de ionización del yodo.

b) Tercer potencial de ionización del mercurio.

c) Afinidad electrónica del berilio.

d) Energía de enlace del nitrógeno.

e) Energía de disociación del enlace K—H.

f) Calor de formación del sulfato sódico anhidro.

g) Calor de combustión del etano.

h) Calor de formación del O atómico gaseoso.

▶ 2.12. Una muestra de 0,6 g de naftaleno sólido, $C_{10}H_8$, se quema totalmente a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ en un calorímetro de volumen constante a 298 K. En este experimento la elevación observada de la temperatura (del calorímetro y de su contenido) es de 2,27 °C. Sabiendo que la capacidad calorífica total del calorímetro es de 10,694 kJ/°C:

a) Calcule el cambio de energía interna, ΔU, en la combustión de un mol de naftaleno.

b) Calcule el calor de reacción a presión constante.

c) Calcule el calor de formación del naftaleno.

▶ 2.13. Se quema una muestra de 1,6 g de CH_4 en un recipiente de metal, cuya masa es de 9,05 kg, sumergido en 8,68 kg de agua. La temperatura original del recipiente y del agua es 20 °C y su temperatura final 22,21 °C. Si el recipiente absorbe 0,423 J/g · °C, calcule el calor de combustión de un mol de metano.

▶ 2.14. Escriba las reacciones químicas y calcule la energía implicada en:

a) Formación de $Al^{+3}(g)$.

b) Formación de $Br^-(g)$.

c) Formación de $CH_4(g)$.

© ITES-Paraninfo

d) Energía de enlace C—H.

e) Energía de enlace C—C.

f) Vaporización del agua a 25 °C.

g) Vaporización del agua a 100 °C.

h) Combustión del etano.

i) Disociación del agua.

j) Precipitación del sulfato de bario a partir de sus iones.

k) Formación del sulfato de bario.

► 2.15. Escriba las reacciones a las que se refiere la energía que se indica y calcule ésta (a 25 °C si no se indica otra cosa):

a) Calor de vaporización del PCl_3.

b) Ídem a 50 °C.

c) Calor de formación del $PCl_3(l)$ a 50 °C. $C_P[PCl_3P(l)] = 119{,}8$ J/mol · K.

d) Calor implicado en la neutralización del $NaHCO_3$ con NaOH en solución acuosa.

e) Poder calorífico superior (kJ/kg) del benceno.

f) Ídem inferior.

g) Calor de formación de $Hg^{2+}(g)$.

h) Energía del enlace C—C en el etano, C_2H_6.

i) Energía del enlace C═C en el eteno, C_2H_4.

Energía mínima necesaria para las siguientes transformaciones:

j) $Fe^{2+}(g) \rightarrow Fe^{3+}(g)$.

k) $O^-(g) \rightarrow O^{2-}(g)$.

l) Calor de disolución del cloruro sódico.

► 2.16. La siguiente tabla, que habrá de completar, se refiere a ecuaciones termoquímicas que tienen en común que en todas ellas aparecen únicamente distintas especies de oxígeno y/o aluminio:

$O^{2-}(g) \rightarrow O^-(g) + 1e^-$	«Afinidad del O^-»	−799,8
1	Enlace del O_2	**V1**
2	Afinidad del O	141
3	Formación de $O^{2-}(g)$	**V3**
4	Atomización del O	249,2

© ITES-Paraninfo

(*Continuación*)

$Al(g) \rightarrow Al^{2+}(g)$	**N5**	**V5**
6	3.º Pot. Ion. Al	2744
$Al^{3+}(g) \rightarrow Al^{3+}(aq)$	**N7**	**V7**
8	Sublimación del Al	330
$Al(s) \rightarrow Al^{3+}(g)$	**N9**	5469
$Al(l) \rightarrow Al(s)$	**N10**	− 10,9
11	Atomización del Al	**V11**
$Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq)$	**N12**	− 538
$2Al(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s)$	**N13**	− 1676

Nombre y valor se refieren al calor de reacción (kJ/mol). En lo relativo al nombre tenga presente que en algunos casos se emplea más de una denominación.

▶ 2.17. Calcule, utilizando los valores de las tablas, los calores que se piden y escriba las reacciones utilizadas para ello:

a) Para las sales Na_2SO_4 y $BaSO_4$, calcule los calores de disolución e indique cuál sería más soluble desde el punto de vista de variación de entalpía.

b) Calcule la energía de hidratación del ion calcio.

c) Estudie, desde el punto de vista entálpico, la posibilidad de intercambio de electrones entre Fe^{3+} (que pasaría a Fe^{2+}) y Cu^{+} (que pasaría a Cu^{2+}):

c.1) en estado gaseoso,

c.2) en solución acuosa.

d) Una instalación usa como combustible gas ciudad con la siguiente composición volumétrica: 50% H_2, 25% CH_4 y resto CO. Se plantea cambiar este combustible por un gas natural que contiene, en volumen, un 90% de gas metano, CH_4, y un 5% de gas etano, C_2H_6, y el resto de otros componentes no combustibles. Escriba las reacciones de combustión de cada uno de los combustibles implicados, calcule el calor de combustión correspondiente (kJ/Nm^3) y determine el poder calorífico superior de ambos combustibles (kJ/Nm^3).

▶ 2.18. Resuelva utilizando las tablas y suponiendo, cuando sea necesario, que los c_p son independientes de la temperatura y que las variaciones de entalpía con la presión son despreciables.

Si se disuelve 0,1 mol de H_2SO_4 en 100 mL de agua a 25 ºC, calcule (supuesto que se disocia completamente):

a) Calor implicado en la reacción.

b) T_{final} de la solución (suponga que no se intercambia calor con el ambiente; se puede despreciar la energía necesaria para calentar SO_4^{2-} y H^+).

© ITES-Paraninfo

c) Para evaporar un líquido ¿cuándo se requiere mayor energía, a temperaturas más altas o más bajas? Justifíquelo calculando la energía necesaria para evaporar metanol a 25 °C y a 65 °C.

d) La temperatura de ebullición normal, T_{eb}, del metanol es 65 °C. Calcule la energía necesaria para obtener $CH_3OH(g)$ a 200 °C y 1 atm partiendo del líquido a 25 °C.

De la energía calculada, determine qué parte se invierte en:

d.1) Calentar el metanol líquido hasta el punto de ebullición.

d.2) Evaporar el metanol en el punto de ebullición.

d.3) Calentar el gas hasta los 200 °C.

e) El hierro se corroe (oxida) en medio acuoso ácido con desprendimiento de H_2. Si el producto de la corrosión fuese $Fe^{2+}(ac)$, escriba ambas semirreacciones y la reacción global y calcule los calores de reacción.

f) Calcule la energía de hidratación del Fe^{2+} y del H^+.

► 2.19. Escriba la reacción que se debe utilizar en cada caso para obtener el dato que se pide y obtener el valor correspondiente (en kJ/mol, salvo indicación en contra), usando las tablas o los datos que se proporcionan.

a) Calor de disolución del cloruro cálcico.

b) Poder calorífico (kJ/kg) del etanol.

c) Calor de formación del $Ca^{2+}(g)$ y del $Ca^-(g)$.

d) Calor de hidratación del Ca^{2+}.

e) Conocidas las energías de enlace: C—H (415), O—H (463), C—C (330) y C═C (590):

e.1) Calor de formación del buteno (usando las energías de enlace).

e.2) Energía de enlace C—O en el metanol.

f) Calor de vaporización del tetracloruro de carbono.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 2.1

a) 570,69 kJ/mol **b)** 324,70 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.2

93,4 kcal

RESOLUCIÓN 2.3

a) − 570,64 kJ/mol **b)** − 1076,13 kJ/mol **c)** − 1410,83 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.4

− 235,4 kcal

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 2.5

PCS = 890,67 kJ/mol PCI = 802,63 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.6

a) −159,86 kJ/mol **b)** 25,8 kJ/mol **c)** $MgCl_2$

RESOLUCIÓN 2.7

2271,7 kJ

RESOLUCIÓN 2.8

a) −282,8 kJ/mol **b)** −286,16 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.9

a) 90,11 −91,88 −906,1 −114,1 −138,32 kJ

b) $3C + 2N_2 + 8O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NO_3^- + 4H^+ + 3CO_2$
$\Delta H^o = -359{,}63$ kJ/mol de HNO_3

RESOLUCIÓN 2.10

Cl—B > Cl—C > Cl—P

RESOLUCIÓN 2.11

a) 1008 kJ/mol **d)** 945,4 kJ/mol **g)** −1560,4 kJ/mol
b) 3297 kJ/mol **e)** 182,6 kJ/mol **h)** 249,2 kJ/mol
c) −241 kJ/mol **f)** −1387,1 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.12

a) −5179 kJ/mol **b)** −5183,9 kJ/mol **c)** 105,7 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.13

−891 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.14

a) 5469 kJ/mol **e)** 330,6 kJ/mol **i)** 55,8 kJ/mol
b) −211,14 kJ/mol **f)** 44,02 kJ/mol **j)** −25,0 kJ/mol
c) −74,5 kJ/mol **g)** 40,89 kJ/mol **k)** −1473 kJ/mol
d) 415,8 kJ/mol **h)** −1560,5 kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.15

a) 33 kJ/mol **e)** 41 891,67 kJ/kg **i)** 590 kJ/mol
b) 31,8 kJ/mol **f)** 40 198,60 kJ/kg **j)** 2957 kJ/mol
c) −317 kJ/mol **g)** 2876,38 kJ/mol **k)** 799,83 kJ/mol
d) −41,1 kJ/mol **h)** 330,6 kJ/mol **l)** 3,82 kJ/mol

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 2.16

a) $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$ V1 = 498,4

b) $O^-(g) \rightarrow O(g) + e^-$

c) $1/2O_2(g) \rightarrow O^{2-}(g)$ V3 = 908

d) $1/2O_2(g) \rightarrow O(g)$

e) N5 = 1.º + 2.º Pot. Ion. del Al V5 = 2395

f) $Al^{2+}(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + e^-$

g) N7 = Hidratación del Al^{3+} V7 = −6007

h) $Al(s) \rightarrow Al(g)$

i) N9 = Formación de $Al^{3+}(g)$

j) N10 = Congelación del Al

k) $Al(s) \rightarrow Al(g)$ V11 = 330

l) N12 = Formación de $Al^{3+}(ac)$

m) N13 = Formación de $Al_2O_3(s)$

RESOLUCIÓN 2.17

a) Na_2SO_4 $Na_2SO_4(s) \rightarrow SO_4^{2-}(ac) + 2Na^+(ac)$ $\Delta H_{dis} = -3{,}1$ kJ/mol

$BaSO_4$ $BaSO_4(s) \rightarrow SO_4^{2-}(ac) + Ba^{2+}(ac)$ $\Delta H_{dis} = 25{,}8$ kJ/mol

Será más soluble el Na_2SO_4, ya que su $\Delta H_{disolución}$ es menor (más negativo).

b) $Ca^{2+}(g) \rightarrow Ca^{2+}(ac)$ $\Delta H_r = -2469{,}3$ kJ/mol

c) En estado gaseoso: $Fe^{3+}(g) + Cu^+(g) \rightarrow Fe^{2+}(g) + Cu^{2+}(g)$ $\Delta H_r = -999$ kJ/mol

En solución acuosa: $Fe^{3+}(ac) + Cu^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + Cu^{2+}(ac)$ $\Delta H_r = -46{,}6$ kJ/mol

Se ve favorecida la reacción en fase gaseosa.

d)

	Reacción	kJ/Nm^3
	Gas ciudad	
1	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	$\Delta H_{comb} = -12\,758{,}9$
2	$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	$\Delta H_{comb} = -39\,758{,}9$
3	$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_{comb} = -12\,633{,}9$
	Poder calorífico superior 19 477,65 kJ/Nm^3	
	Gas natural	
1	$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	$\Delta H_{comb} = -39\,758{,}9$
2	$C_2H_6(g) + 7/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$	$\Delta H_{comb} = -69\,660{,}7$
	Poder calorífico superior 39 266 kJ/Nm^3	

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 2.18

a) $-95{,}5$ kJ/mol H_2SO_4 disuelto

b) 47,9 ºC

c) Más bajas (a 25 ºC 37,5 kJ/mol y a 65 ºC 36,0 kJ/mol)

d) 45,19 kJ/mol

d.1) 3,26 kJ/mol
d.2) 36,0 kJ/mol
d.3) 5,93 kJ/mol

e) $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$ $\Delta H_r = -89{,}1$ kJ
$2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $\Delta H_r = 0$
$Fe(s) + 2H^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$ $\Delta H_r = -89{,}1$ kJ

f) Fe^{2+}: $-2826{,}1$ kJ/mol H^+: $-1536{,}2$ kJ/mol

RESOLUCIÓN 2.19

a) $CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$ $\Delta H^o = -79{,}46$ kJ/mol

b) PCI: $CH_3CH_2OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$ $\Delta H^o = 26\,855{,}4$ kJ/mol
PCS: $CH_3CH_2OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $\Delta H^o = 29\,726{,}3$ kJ/mol

c) $Ca^{2+}(g)$ $Ca(s) \rightarrow Ca(g) \rightarrow Ca^{2+}(g)$ $\Delta H^o = 1928{,}1$ kJ/mol
$Ca^-(g)$ $Ca(s) \rightarrow Ca(g) \rightarrow Ca^-(g)$ $\Delta H^o = 349$ kJ/mol

d) $Ca^{2+}(g) \rightarrow Ca^{2+}(ac)$ $\Delta H^o = -2469{,}4$ kJ/mol

e) **e.1)** $C(s) + 4H_2(g) \rightarrow [4C(g) + 8H(g)] \rightarrow C_4H_8(g)$ $\Delta H^o = 40{,}8$ kJ/mol
e.2) $CH_3OH(g) \rightarrow [C(g) + 4H(g) + O(g)] \rightarrow CH_3(g) + OH(g)$ $\Delta H^o = 331{,}47$ kJ/mol

f) a 25 ºC $CCl_4(l) \rightarrow Ccl_4(g)$ $\Delta H^o = 32{,}6$ kJ/mol
a 125 ºC $CCl_4(l) \rightarrow Ccl_4(g)$ $\Delta H^o = 27{,}75$ kJ/mol

© ITES-Paraninfo

3

En este capítulo...

3.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Balance de materia

© ITES-Paraninfo

3.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Alimentación:

Corriente(s) de entrada a un reactor, proceso o planta. Para procesos continuos sus unidades son las correspondientes a cantidad de materia por unidad de tiempo (kg/s, kg/h, L/s, L/h, m^3/s, m^3/h, moles/s, kmoles/s, kmoles/h, Nm^3/h, NL/h, ..., etc.).

Caudal:

Cantidad de materia por unidad de tiempo. Para gases se suelen usar las unidades de Nm^3/h (normales metros cúbicos por hora, correspondientes al caudal volumétrico de gases en condiciones normales, $T = 273$ K y $P = 1$ atm).

Conocido el caudal molar (moles/h), el caudal volumétrico expresado en Nm^3/h se obtiene fácilmente sabiendo que 1 mol en condiciones normales ocupa 22,4 L:

$$Nm^3/h = moles/h \cdot 22{,}4 \cdot 10^{-3}$$

A menudo, cuando se trata de dar la concentración de sustancias (o partículas) muy diluidas, se emplean las unidades de mg/m^3 o mg/Nm^3 para gases, y mg/L o mg/kg (partes por millón, **ppm**) para disoluciones líquidas.

ppm es lo mismo que mg/kg o mg/L para disoluciones acuosas muy diluidas.

Base seca:

Se refiere a una mezcla exenta de agua.

Composición elemental:

Tanto por ciento en peso de cada elemento en un compuesto químico.

Materia prima:

Sustancia química de partida para una operación o proceso.

Inertes:

Sustancias que no sufren reacción química.

Producto:

Sustancia de salida de un reactor, proceso o planta química objeto de su fabricación.

Subproducto:

Producto secundario, a veces no deseado, que se obtiene en el mismo proceso a la vez que el producto principal.

Base de cálculo:

Cantidad de referencia a partir de la cual se desarrolla el balance de materia.

Oxígeno estequiométrico (para la combustión de un combustible):

Cantidad estequiométrica de oxígeno necesaria para producir la combustión total o completa del combustible considerado.

Para un combustible que contenga C, H y S, las reacciones que se producen en la combustión son:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Si el combustible contiene oxígeno, el oxígeno estequiométrico será el calculado para su combustión completa menos la cantidad de oxígeno que contiene el combustible.

© ITES-Paraninfo

Aire estequiométrico para la combustión completa de un combustible:

Se calcula determinando previamente el O_2 estequiométrico y considerando que la composición volumétrica del aire (% v/v) es de 21% O_2 y 79% N_2.

$$\text{Aire estequiométrico} = O_2 \text{ estequiométrico} \cdot \frac{100}{21} = \frac{O_2 \text{ estequiométrico}}{0{,}21}$$

Exceso de oxígeno sobre el estequiométrico:

Diferencia entre el oxígeno real introducido y el oxígeno estequiométrico. Suele expresarse en tanto por ciento.

$$\%\ \text{exceso oxígeno} = \frac{O_2 \text{ introducido} - O_2 \text{ estequiométrico}}{O_2 \text{ estequiométrico}} \cdot 100$$

Exceso de aire sobre el estequiométrico:

Análogo al exceso de oxígeno, pero considerando la relación entre el aire real introducido y el aire estequiométrico.

$$\%\ \text{exceso aire} = \frac{\text{Aire introducido} - \text{Aire estequiométrico}}{\text{Aire estequiométrico}} \cdot 100$$

Aire (oxígeno) introducido:

Conocido el aire (oxígeno) estequiométrico y el % de exceso de aire (oxígeno), el aire (oxígeno) introducido se calcula por:

$$\text{Aire (oxígeno) introducido} = \left(1 + \frac{\%\ \text{exceso aire (oxígeno)}}{100}\right) \cdot \text{Aire (oxígeno) estequiométrico}$$

Consejos para la resolución de problemas de balance de materia:

En general, para abordar un problema de balance de materia se deben seguir los siguientes pasos:

1. Interpretar correctamente el enunciado del problema.
2. Dibujar un diagrama de bloques, o esquema, del proceso.
3. Colocar en el diagrama los datos conocidos.
4. Poner en los correspondientes bloques del diagrama las reacciones (ajustadas) que se produzcan con sus correspondientes grados de conversión o rendimiento.
5. Realizar el planteamiento del problema y seleccionar (cuando corresponda) una base de cálculo sencilla y adecuada para los cálculos, asegurándose previamente que el sistema quede bien definido.

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 3.1. Una tonelada de una caliza impura, cuya composición es 96% en peso de $CaCO_3$ y 4% de materia inerte, reacciona con una solución de ácido sulfúrico al 80% en peso. Todo el CO_2 generado es expulsado junto con parte del agua. El análisis de la masa final (% p/p) es: 86,54 de $CaSO_4$; 3,11 de $CaCO_3$; 1,35 de H_2SO_4; 6,23 de H_2O y 2,77 de inertes. Calcule:

a) Masa de $CaSO_4$ producido.

b) Masa de solución ácida alimentada.

© ITES-Paraninfo

c) Masa de gases expulsados.

d) Composición (% p/p) de los gases expulsados.

RESOLUCIÓN

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O$$

F = Alimentación sólida = $CaCO_3$ + materia inerte
A = Alimentación solución ácida = $H_2SO_4(ac)$
G = Gases de salida = $CO_2(g) + H_2O(v)$
P = Productos + reactivos = $CaSO_4(s) + CaCO_3(s) + H_2SO_4(l) + H_2O(l)$ + materia inerte

a) Balance de inertes: $1000 \cdot 0{,}4 = P \cdot 0{,}0277 \Rightarrow P = 1444{,}04$ kg
Masa de $CaSO_4 = 1444{,}04 \cdot 0{,}8654 = 1249{,}67$ kg

b) $CaCO_3$ que reacciona $= 1000 \cdot 0{,}96 - 1444{,}04 \cdot 0{,}0311 = 915{,}09$ kg
$H_2SO_4 = (915{,}09 \cdot 98/100 + 1444{,}04 \cdot 0{,}0135) \cdot 100/80 = 1145{,}35$ kg de solución

c) Balance global: $F + A = P + G$ $\quad 1000 + 1145{,}35 = 1444{,}04 + G \Rightarrow G = 701{,}31$ kg

d) $CO_2(g) = 915{,}09 \cdot 1/100 \cdot 44 = 402{,}64$ kg de CO_2 se han producido
% p/p $CO_2(g) = 100 \cdot 402{,}64/701{,}31 = 57{,}4$ $\quad$ % p/p $H_2O(v) = 42{,}6$

▶ 3.2. En un alto horno se introduce coke, aire y mineral de hierro, y se obtiene fundición, escoria y gases. Se conocen las siguientes composiciones (% p/p):

Coke		Mineral de hierro		Fundición	
Carbono	90	Fe_2O_3	80	Fe	92
Cenizas	4	SiO_2	10	Si	2
H_2O	6	Al_2O_3	5	C	6
		H_2O	5		

La escoria contiene: el 2% del hierro que entra en el mineral, el resto del silicio, todo el aluminio y las cenizas que entran con el coke. La escoria está formada exclusivamente por FeO, SiO_2, Al_2O_3 y cenizas. Para producir 1 t/h de fundición se introducen 800 kg/h de coke y 3200 Nm^3/h de aire. Se pide:

a) kg/h de mineral que es necesario introducir.

b) kg/h de escoria producidos.

c) Composición (% v/v) de los gases de salida.

Nota: En el alto horno hay un déficit de O_2 con respecto al necesario para oxidar todo el carbono a CO_2, por lo que parte del carbono se oxida a CO, no existiendo O_2 en los gases de salida. Se sugiere realizar balances de los distintos elementos.

RESOLUCIÓN

a) M = mineral kg/h
Balance de Fe:
Entra: $M \cdot 0{,}8 \cdot (56 \cdot 2)/(56 \cdot 2 + 18 \cdot 3) = 0{,}56 \cdot M$
Sale: Fundición $\quad 1000$ kg/h $\cdot 0{,}92 = 920$ kg/h
Escoria $\quad 0{,}56 \cdot M \cdot 0{,}02 = 0{,}0112 \cdot M$
Balance $\quad 0{,}56 \cdot M = 920 + 0{,}0112 \cdot M \quad$ Mineral = 1676,4 kg/h

© ITES-Paraninfo

b) FeO en escoria: $0{,}56 \cdot 1676{,}4$ kg/h $\cdot\, 0{,}02 \cdot (56 + 16)/56 = 24{,}1$ kg/h

Balance de Si:

Entra: $1676{,}4$ kg/h $\cdot\, 0{,}1 \cdot 28/(28 + 16 \cdot 2) = 78{,}2$ kg/h

Sale: Fundición 1000 kg/h $\cdot\, 0{,}02 = 20$ kg/h

Escoria $78{,}2 - 20 = 58{,}2$ kg/h

SiO_2 en la escoria $58{,}2 \cdot (28 + 16 \cdot 2)/28 = 124{,}8$ kg/h

Balance de Al_2O_3:

Entra: Mineral $1676{,}4$ kg/h $\cdot\, 0{,}05 = 83{,}8$ kg/h

Sale: Escoria $83{,}8$ kg/h

Al_2O_3 en la escoria $83{,}8$ kg/h

Balance de cenizas:

Entra: Coke 800 kg/h $\cdot\, 0{,}4 = 32$ kg/h

Sale: Escoria 32 kg/h

Cenizas en la escoria: 32 kg/h

Total escoria: $24{,}1 + 124{,}8 + 83{,}8 + 32 = 264{,}7$ kg/h

c) Balance de C:

Entra: Coke 800 kg/h $\cdot\, 0{,}9) = 720$ kg/h

Sale: Fundición 1000 kg/h $\cdot\, 0{,}06 = 60$ kg/h

Gases $720 - 60 = 660$ kg/h $\rightarrow 55$ kmol/h

Balance de O_2:

Entra: Aire 3200 Nm^3/h $\cdot\, 0{,}21/22{,}4 = 30$ kmol/h

Fe_2O_3 $(1676{,}4$ kg/h $\cdot\, 0{,}8/160) \cdot (3/2) = 12{,}57$ kmol/h

SiO_2 $1676{,}4 \cdot 0{,}1/60 = 2{,}8$ kmol/h

(No se considera el oxígeno del H_2O ni del Al_2O_3 puesto que no sufren cambios)

Sale: FeO $(24{,}1/72) \cdot (1/2) = 0{,}17$ kmol/h

SiO_2 $124{,}8/60 = 2{,}1$ kmol/h

Disponible para la oxidación del carbono:

$$30 + 12{,}57 + 2{,}8 - 0{,}17 - 2{,}1 = 43{,}1 \text{ kmol/h}$$

Reacciones de oxidación del carbono:

$$\underset{x}{C} + \underset{x}{O_2} \rightarrow \underset{x}{CO_2} \qquad \underset{y}{C} + \underset{1/2y}{1/2O_2} \rightarrow \underset{y}{CO}$$

$$x + y = 55 \qquad x + 1/2y = 43{,}1 \quad \Rightarrow \quad x = 31{,}16 \qquad y = 23{,}84$$

Balance de H_2O:

Entra: Coke 800 kg/h $\cdot\, 0{,}06/18 = 2{,}67$ kmol/h

Mineral $1676{,}4$ kg/h $\cdot\, 0{,}05/18 = 4{,}66$ kmol/h

Sale: Gases $2{,}67 + 4{,}66 = 7{,}33$ kmol/h

Balance de N_2:

Entra: Aire 3200 Nm^3/h $\cdot\, 0{,}79/22{,}4 = 112{,}86$ kmol/h

Sale: Gases $112{,}86$ kmol/h

Gases de salida: CO_2 $31{,}16$ kmol/h CO $23{,}84$ kmol/h H_2O $7{,}33$ kmol/h

N_2 $112{,}86$ kmol/h Total: $175{,}18$ kmol/h

Composición: $CO_2 = 17{,}79\%$ v/v CO $= 13{,}61\%$ v/v

$H_2O = 4{,}18\%$ v/v $N_2 = 64{,}43\%$ v/v

© ITES-Paraninfo

▶ 3.3. Una caldera consume 1000 kg/h de carbón de la siguiente composición (% p/p): C = 63,6, H = 4,0, N = 2,8, S = 1,6, O = 6,4, H_2O = 6,3, cenizas = 15,3. Se trabaja con un exceso de aire del 10% sobre el estequiométrico para oxidar todo el carbono a CO_2, todo el hidrógeno a agua y todo el azufre a SO_2. La escoria producida contiene todas las cenizas y carbono no quemado, siendo su composición: 92,73% p/p de cenizas y el resto de carbono. El 95% del carbono quemado pasa a CO_2 y el resto a CO. Todo el hidrógeno pasa a agua y todo el azufre a SO_2. Se pide:

a) kg/h de aire que se introducen en la caldera.

b) kg/h de escorias producidas.

c) m^3/h de gases que salen de la caldera. (Presión 1 atm. Temperatura 200 ºC.)

d) Concentración (mg/Nm^3) de SO_2 en los gases de salida.

RESOLUCIÓN

a) **Carbón** — **Oxígeno estequiométrico**

636 kg/h de C	53 kmol/h de C	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	53 kmol/h de O_2
40 kg/h de H	20 kmol/h de H_2	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	10 kmol/h de O_2
16 kg/h de S	0,5 kmol/h de S	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	0,5 kmol/h de O_2
28 kg/h de N	1 kmol/h de N_2		
64 kg/h de O	2 kmol/h de O_2		
63 kg/h de H_2O	3,5 kmol/h de H_2O		

153 kg/h de cenizas entran con el carbón

O_2 estequiométrico: 53 + 10 + 0,5 − 2 = 61,5 kmol/h

Aire estequiométrico: 61,5/0,21 = 292,86 kmol/h

Aire de entrada (10% exceso): 292,86 · 1,1 = 322,14 kmol/h

67,65 kmol/h de O_2 de entrada 254,5 kmol/h de N_2 de entrada

En kg/h: 67,65 · 32 + 254,5 · 28 = 9290,8 kg/h de aire

b) Las escorias contienen todas las cenizas (153 kg/h) que constituyen el 92,73% p/p

Escorias = 153/0,9273 = 165 kg/h

c) Carbono no quemado (el que sale en la escoria) = 165 − 153 = 12 kg/h ⇒ 1 kmol/h

52 · 0,95 = 49,4 kmol/h a CO_2 Carbono quemado = 53 − 1 = 52 kmol/h

52 · 0,05 = 2,6 kmol/h a CO

SO_2 0,5 kmol/h

H_2O Formada: 20 kmol/h Entra con el carbón: 3,5 kmol/h Total: 23,5 kmol/h

N_2 Entrada: con el aire: 254,5 kmol/h; con el carbón: 1 kmol/h Total: 255,5 kmol/h

O_2 Entrada: con el aire: 67,65 kmol/h; con el carbón: 2 kmol/h

Reacciona: con C: 49,4 + 2,6/2 = 50,7 kmol/h
con S: 0,5 kmol/h
con H_2: 20/2 = 10 kmol/h

Salida: 67,65 + 2 − 50,7 − 0,5 − 10 = 8,45 kmol/h

Gases de salida: 49,4 + 2,6 + 0,5 + 23,5 + 255,5 + 8,45 = 339,95 kmol/h

$Q = nRT/P$ = 339,95 kmol/h · 0,082 atm · m^3/kmol · K · 473 K/1 atm = 13185,3 m^3/h

© ITES-Paraninfo

d) Concentración de SO_2 (mg/Nm^3)

$$\frac{0{,}5\ \text{kmol/h}\ SO_2 \cdot 64\ \text{kg/kmol} \cdot 10^6\ \text{mg/kg}}{339{,}95\ \text{kmol/h} \cdot 22{,}4\ \text{Nm}^3/\text{kmol}} = 4202{,}3\ \text{mg/Nm}^3$$

▶ 3.4. Una caldera quema 1000 kg/h de un combustible de la siguiente composición (% p/p):

C = 73,2 S = 4,8 H = 3,0 O = 8,0 N = 7,0 cenizas = 4,0

Se sabe que:

— Todo el H pasa a H_2O en estado vapor.
— Del total de S, parte reacciona a SO_2 y otra parte pasa a SO_3.
— Una fracción del C queda en la caldera sin reaccionar formando, junto con la ceniza, la escoria sólida. Otra fracción del C reacciona para dar CO_2 y una tercera fracción se convierte en CO.
— Un análisis de los gases de salida arrojó los siguientes resultados (% v/v):

3,755	**?**	**?**	**14,019**	**0,751**	**4,193**	**?**

Calcule:

a) Caudal total de gases de salida, expresado en Nm^3/h.

b) kg/h de C que queda sin quemar.

c) Composición (% p/p) y caudal (kg/h) de la escoria sólida que queda en la caldera.

d) Caudal de aire alimentado (kg/h).

e) Exceso de O_2 alimentado a la caldera (%).

f) Porcentaje en volumen que representan el SO_2 y el SO_3 en los gases de salida.

RESOLUCIÓN

Reacciones: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\quad C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ $\quad 2H + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
$S + O_2 \rightarrow SO_2$ $\quad S + 3/2O_2 \rightarrow SO_3$

a) Sabiendo que todo el hidrógeno del carbón se transforma en agua y que ésta aparece en estado vapor en los gases, representando el 3,755% del total de gases, se tiene:

$$\%\ H_2O = 3{,}755 = \frac{n(H_2O)_{gas}}{n(\text{gas})}$$

Según la reacción de producción de agua $2H + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$. Por tanto:

$$n(H_2O)_{gas} = \frac{1}{2}\, n(H)_{carbón} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1000\ \dfrac{\text{kg carbón}}{\text{h}} \cdot 0{,}03\ \dfrac{\text{kg H}}{\text{kg carbón}}}{\dfrac{12\ \text{kg H}}{\text{kmol H}}} = 15\ \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

© ITES-Paraninfo

Sustituyendo el caudal molar de agua en la ecuación (1) se obtiene el caudal molar total de gases de caldera: $n(\text{gas})_T = 399{,}47$ kmol/h, y aplicando la ley de los gases ideales en C.N.:

$$V(\text{gas})_T = 8942{,}5 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

b) Carbono total presente en el carbón: $1000 \cdot 0{,}732 = 732$ kg/h = 61 kmol/h
Carbono que pasa a $CO_2 = n(CO_2) = 399{,}47 \cdot 0{,}14019 = 56$ kmol/h
Carbono que pasa a CO = $n(CO) = 399{,}47 \cdot 0{,}00751 = 3$ kmol/h
Haciendo un balance de carbono en la caldera se tiene:

$$n(\text{C})_{\text{inq}} = n(\text{C})_T - n(\text{C})_{CO_2} - n(\text{C})_{CO} = 61 - 56 - 3 = 2 \text{ kmol/h} = 24 \text{ kg/h}$$

c) $m(\text{escoria}) = m(\text{ceniza}) + m(\text{C})_{\text{inq}} = 1000 \cdot 0{,}04 + 24 = 64$ kg/h
% ceniza = $40/64 \cdot 100 = 62{,}5\%$ % inquemados = $24/64 \cdot 100 = 37{,}5\%$

d) $n(\text{S}) = 1000 \cdot 0{,}048/32 = 1{,}5$ kmol/h = $n(SO_2) + n(SO_3)$
% $(SO_2 + SO_3) = 1{,}5/399{,}47 \cdot 100 = 0{,}375\%$. De donde:
% N_2 = 100 − % H_2O − % O_2 − % SO_2 − % SO_3 − % CO_2 − % CO = 79,907
$n(N_2)_{\text{salida}} = n(\text{gas})_T \cdot \%\ N_2/100 = 399{,}47 \cdot 76{,}907/100 = 307{,}22$ kmol/h
$n(N_2)_{\text{carbón}} = m(\text{carbón})_T \cdot \%\ N_{2(p)}/100 = 1000 \cdot 7/100 = 70$ kg/h = 2,5 kmol/h
Balance de N_2: $n(N_2)_{\text{ent}} = n(N_2)_{\text{salida}} - n(N_2)_{\text{carbón}} = 304{,}72$ kmol/h
Éste es el N_2 que entra con el aire → $n(\text{aire}) = n(N_2)_{\text{ent}}/0{,}79 = 385{,}72$ kmol/h
$n(O_2)_{\text{ent}} = n(\text{aire}) \cdot 0{,}21 = 81$ kmol/h.
$m(\text{aire}) = n(N_2)_{\text{ent}} \cdot 28 + n(O_2)_{\text{ent}} \cdot 32 = 11\,124{,}21$ kg/h

e) $n(O_2)_{\text{esteq}} = n(\text{C})_{\text{carbón}} + n(\text{S})_{\text{carbón}} + 1/4n(\text{H})_{\text{carbón}} - n(O_2)_{\text{carbón}} =$
$= 56 + 1{,}5 + 7{,}5 - 2{,}5 = 67{,}5$ kmol/h

$$\%\ \text{exceso} = \frac{n(O_2)_{\text{ent}} - n(O_2)_{\text{esteq}}}{n(O_2)_{\text{esteq}}} \cdot 100 = \frac{81 - 67{,}5}{67{,}5} \cdot 100 = 20\%$$

f) $n(\text{S}) = 1000 \cdot 0{,}048/32 = 1{,}5$ kmol/h = $n(SO_2) + n(SO_3)$. Llamando $n(SO_2) = x$
Con un balance de O_2 se obtiene la cantidad de S que ha reaccionado a SO_2 y a SO_3.

$$n(O_2)_{\text{ent}} = n(O_2)_{\text{reacc.}} + n(O_2)_{\text{gas}} \qquad (2)$$

$n(O_2)_{\text{reacc.}} = n(CO_2) + 1/2n(CO) + n(SO_2) + 3/2n(SO_3) + 1/2n(H_2O)$
$n(O_2)_{\text{reacc.}} = 56 + 1{,}5 + x + 3(1{,}5 - x)/2 + 7{,}5$
$n(O_2)_{\text{gas}} = 399{,}47 \cdot 0{,}04193 = 16{,}75$ kmol/h $n(O_2)_{\text{ent}} = 81$ kmol/h
Sustituyendo en (2) se tiene $x = 1 \rightarrow n(SO_2) = 1$ kmol/h; $n(SO_3) = 0{,}5$ kmol/h
% $SO_2 = 1/399{,}47 \cdot 100 = 0{,}25\%$; % $SO_3 = 0{,}5/399{,}47 \cdot 100 = 0{,}125\%$

▶ 3.5. En una cámara de combustión se introducen 5678 m^3/h de gas a 1 atm y temperatura igual a 78 °C de la siguiente composición: CH_4 60% v/v; C_2H_6 30% v/v; N_2 10% v/v. Se introduce además aire que contiene 21% v/v de O_2 y 79% v/v N_2. El gas que sale de la cámara se enfría en un cambiador de calor condensando parte del agua formada en la reacción de combustión. La composición (% v/v) de los gases a la salida del cambiador de calor es la siguiente: CO = 4; CO_2 = 8; N_2 = 80, y el resto O_2 y H_2O. Calcule:

© ITES-Paraninfo

a) kg/h de CH_4 que entran en la cámara de combustión.

b) kmol/h de gas que salen del cambiador de calor.

c) kg/h de aire que entran en la cámara de combustión.

d) kmol/h de O_2 en los gases que salen del cambiador de calor.

e) kmol/h de H_2O en los gases que salen del cambiador de calor.

f) kg/h de agua que condensan en el cambiador de calor.

RESOLUCIÓN

a) Gas entrada = PV/RT = 1 atm · 5678 m^3/h/0,082(atm · m^3/kmol · K) · 351 K = 197,28 kmol/h

$$CH_4(kg/h) = 197{,}28 \cdot 0{,}6 \cdot 16(PM) = 1893{,}85 \text{ kg/h de } CH_4$$

b) Balance de carbono: kmol/h de C que entran = kmol/h de C que salen.

Entran: (CH_4) 197,28 kmol/h · 0,6 · 1 kmol C/kmol CH_4 = 118,37 kmol/h C

(C_2H_6) 197,28 kmol/h · 0,3 · 2 kmol C/kmol C_2H_6 = 118,37 kmol/h C

Total de carbono que entra = 118,37 + 118,37 = 236,74 kmol/h

Salen: (4% CO + 8% CO_2) = 12% de los gases de salida.

Gases de salida = 236,74/0,12 = 1972,8 kmol/h

c) Balance de nitrógeno: kmol/h de N_2 que entran = kmol/h de N_2 que salen.

Salen: 1972,8 kmol/h de gases · 0,8 = 1578,24 kmol/h de N_2

Entran: En el gas: 197,28 · 0,1 = 19,73 kmol/h de N_2

En el aire: 1578,24 − 19,73 = 1558,51 kmol/h de N_2

Aire de entrada = 1558,51/0,79 = 1972,8 kmol/h de aire

Aire de entrada (kg/h) = 1972,8 · 29(PM) = 57 211,13 kg/h de aire

d) Balance de oxígeno:

kmol/h de O_2 que entran = kmol/h O_2 que reaccionan + kmol/h O_2 que salen.

Entran: En el aire 1972,8 · 0,21 = 414,29 kmol/h de O_2

Reaccionan:

Para formar CO($C + 1/2O_2 = CO$) 1972,8 · 0,04 · 1/2 = 39,46 kmol/h de O_2

Para formar CO_2($C + O_2 = CO_2$) 1972,8 · 0,08 = 157,82 kmol/h de O_2

Disponible para formar H_2O = 414,29 − 39,36 − 157,82 = 217,01 kmol/h de O_2

Hidrógeno que reacciona (todo el que entra, pues no sale H_2)

H que entra (CH_4): 197,28 · 0,6 · 4/2 = 236,74 kmol/h de H

H que entra (C_2H_6): 197,28 · 0,3 · 6/2 = 177,55 kmol/h de H

H total que entra: 236,74 + 177,55 = 414,29 kmol/h de H

Reacción:	$2H$ +	$1/2O_2$ ≠	H_2O
Inicial:	414,29	217,01	
Reaccionan:	414,29	207,15	
Se forman:			414,29 kmol/h de H_2O
Final:	0	9,86	414,29

Salen 9,86 kmol/h de O_2

© ITES-Paraninfo

e) Agua que sale en los gases de salida del cambiador de calor:

H_2O = Gases totales − CO − CO_2 − N_2 − O_2

H_2O = 1972,8 − 1972,8 · 0,04 − 1972,8 · 0,08 − 1578,24 − 9,86 = 147,96 kmol/h de H_2O

f) Agua que condensa en el cambiador de calor:

H_2O condensada = H_2O formada − H_2O que sale del cambiador de calor

H_2O condensada = 414,29 − 147,96 = 266,33 kmol/h

H_2O condensada (kg/h) = 266,33 · 18(PM) = 4793,94 kg/h

▶ 3.6. Se queman con aire 100 kg/h de carbón de la siguiente composición elemental (% p/p): C = 78; H = 4; S = 1,28 y el resto cenizas inertes. Todo el hidrógeno pasa a agua, todo el azufre a dióxido de azufre y todo el carbono a dióxido y monóxido de carbono. Los gases de salida están a 1 atmósfera y 200 °C y un análisis de los mismos suministró los siguientes resultados: CO_2 = 13,54% v/v; CO = 1,13% v/v; y una concentración de SO_2 = 1490 mg/m^3. Se pide:

a) Caudal (m^3/h) de gases de salida.

b) Caudal (kg/h) de aire a la entrada.

c) Porcentaje de exceso de oxígeno a la entrada.

RESOLUCIÓN

a) SO_2 a la salida = 100 kg/h · 0,0128 · 64/32 = 2,56 kg/h

$[SO_2] = m/V$ = 1490 mg/m^3 = 2,56 kg/h · 10^6 mg/kg/V m^3/h

$$V = 2{,}56 \cdot 10^6/1490 = 1718{,}12 \text{ m}^3/\text{h}$$

b) Caudal de aire a la entrada: X kmol/h

Gases de salida:

$$n = PV/RT = (1 \text{ atm} \cdot 1718{,}12 \text{ m}^3/\text{h})/(0{,}082 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot 473 \text{ K}) = 44{,}3 \text{ kmol/h}$$

CO_2 a la salida = 44,3 kmol/h · 0,1354 = 6 kmol/h

CO a la salida = 44,3 kmol/h · 0,0113 = 0,5 kmol/h

SO_2 a la salida = 100 · 0,0128/32 = 0,04 kmol/h

H_2O a la salida = 100 · 0,04/2 = 2 kmol/h

N_2 a la salida = 0,79 · X kmol/h

O_2 a la salida = 0,21 · X − O_2 consumido en CO_2, CO, H_2O y SO_2

O_2 a la salida = 0,21 · X − 6 − 0,5/2 − 0,04 − 2/2 = 0,21 · X − 7,29 kmol/h

Gases totales = 44,3 = 6 + 0,5 + 0,04 + 2 + 0,79X + 0,21X − 7,29

$$X = 43{,}05 \text{ kmol/h}$$

kg/h de aire a la entrada = 43,05 kmol/h · 29 kg/kmol = 1248,45 kg/h

c) O_2 estequiométrico: El necesario para oxidar todo el carbono, hidrógeno y azufre.

Para el carbono ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) O_2 = 100 · 0,78/12 = 6,5 kmol/h

Para el hidrógeno ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$) O_2 = 100 · 0,04/2 · 1/2 = 1 kmol/h

© ITES-Paraninfo

Para el azufre ($S + O_2 \rightarrow SO_2$) $O_2 = 100 \cdot 0{,}0128/32 = 0{,}04$ kmol/h
O_2 estequiométrico = 6,5 + 1 + 0,04 = 7,54 kmol/h
O_2 real = 43,05 · 0,21 = 9,04 kmol/h

% exceso = (9,04 − 7,54)/7,54 · 100 = 19,9%

▶ 3.7. El sulfato amónico es un sólido que se utiliza como abono en agricultura. En un proceso de fabricación de sulfato amónico se introducen 1160 kg/h de solución acuosa de ácido sulfúrico del 84,48% p/p y 343,4 kg/h de amoníaco gas. La reacción es exotérmica, evaporándose el 80% del agua que se introduce. Del proceso salen tres corrientes: una corriente de sólido constituida sólo por todo el sulfato amónico formado; una corriente líquida formada sólo por una solución acuosa ácida del 5,16% p/p de ácido sulfúrico, y una corriente gaseosa que contiene todo el amoníaco que no reacciona más el agua que se evapora. Se pide:

a) Exceso de amoníaco introducido (%).
b) Caudal de la corriente líquida (kg/h).
c) Caudal de la corriente de sólido (kg/h).
d) Caudal de la corriente gaseosa (Nm^3/h).
e) Fracción molar de amoníaco en la corriente gaseosa.

RESOLUCIÓN

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

a) Ácido sulfúrico introducido = 1160 kg/h · 0,8448/98 kg/kmol = 10 kmol/h
NH_3 estequiométrico = 10 · 2 = 20 kmol/h
NH_3 introducido = 343,4 kg/h/17 kg/kmol = 20,2

Exceso = 100 · (20,2 − 20)/20 = 1%

b) Agua introducida = 1160 · (1 − 0,8448) = 180 kg/h
Agua evaporada = 180 · 0,8 = 144 kg/h
Agua en la corriente líquida = 180 − 144 = 36 kg/h

Caudal de la corriente líquida = 36/(1 − 0,0516) = 37,96 kg/h
Ácido en la corriente líquida = 37,96 − 36 = 1,96 kg/h

c) Sulfato amónico formado = ácido reaccionado (en kmol).
Ácido reaccionado = 10 − 1,96/98 = 9,98 kmol/h

Caudal de la corriente de sólido = 9,98 kmol/h · 132 kg/kmol = 1317,36 kg/h

d) Amoníaco no reaccionado = NH_3 que entra − 2 · ácido reaccionado
NH_3 no reaccionado = 20,2 − 2 · 9,98 = 0,24 kmol/h
Agua evaporada = 144 kg/h/18 kg/kmol = 8 kmol/h
Total de gas = 8 + 0,24 = 8,24 kmol/h

Caudal de la corriente gaseosa = 8,24 kmol/h · 22,4 Nm^3/kmol = 184,6 Nm^3/h

e) Fracción molar de amoníaco de la corriente gaseosa = kmol de NH_3/kmol de gas

Fracción molar = 0,24/8,24 = 0,029

© ITES-Paraninfo

▶ 3.8. En un reactor de producción de ácido fosfórico (*véase* el diagrama adjunto) se alimenta fosfato roca sólido, a razón de 10 t/h, y una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 50% en peso. La composición (% p/p) del fosfato roca es la siguiente:

Fluorapatito ($F_2(PO_4)_6Ca_{10}$) = 80
Carbonato cálcico ($CaCO_3$) = 15
Impurezas = 5

El ácido sulfúrico ataca al fluorapatito en el reactor produciendo ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y cristales sólidos de sulfato cálcico dihidratado, según la reacción:

$$F_2(PO_4)_6Ca_{10}(s) + 10H_2SO_4(ac) + 20H_2O(l) \rightarrow 10CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + 6H_3PO_4(ac) + 2FH(ac)$$

Este proceso presenta una conversión del 98%. Por otro lado, el carbonato cálcico también es atacado en el reactor por el ácido sulfúrico, con un rendimiento del 100%, según la reacción:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) + H_2O(l) \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + CO_2(g)$$

Tras el reactor, la suspensión se hace pasar por un filtro donde se separan todos los sólidos. Por último, la corriente pasa a un evaporador, donde se evapora parte del agua de la suspensión y parte del ácido fluorhídrico. Del evaporador se extrae una corriente gaseosa que contiene todo el CO_2 producido, junto con el agua y el fluorhídrico evaporados, y otra corriente líquida, que constituye la disolución final. La composición de la corriente gaseosa (% v/v) es la siguiente: HF = 2,1 H_2O = 92,6 CO_2 = 5,3. Si el ácido sulfúrico se alimenta con un exceso del 3% sobre el estequiométrico para el ataque completo del fluorapatito y el carbonato, determine:

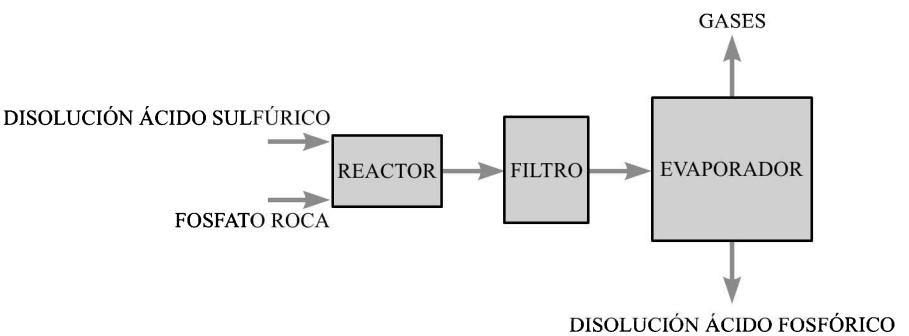
a) Caudal de disolución de ácido sulfúrico introducido (kg/h).

b) Caudal (kg/h) y composición (% p/p) de los sólidos retenidos en el filtro.

c) Caudal de gases a la salida del evaporador (Nm^3/h).

d) Producción de ácido fosfórico (t/h).

e) Composición de la disolución de ácido fosfórico que sale del evaporador (% p/p).



RESOLUCIÓN

Base de cálculo = Caudal de fosfato roca = 10 t/h = 10 000 kg/h
kg/h de fluorapatito (flap.) = 10 000 kg fosfato/h · 0,80 kg Flap./kg fosfato = 8000
kg/h de $CaCO_3$ = 10 000 · 0,15 = 1500
Caudal de impurezas = 10 000 · 0,05 = 500 kg/h

© ITES-Paraninfo

a) Se calculan los moles de H_2SO_4 estequiométricos para el ataque completo del flap. y del $CaCO_3$, según la estequiometría de las dos reacciones:

$$n(SO_4H_2)_T = 10 \cdot n(\text{Flap.}) + n(CaCO_3) = 10 \cdot \frac{8000 \text{ kg/h}}{1008 \text{ kg/kmol}} + \frac{1500 \text{ kg/h}}{100 \text{ kg/kmol}} =$$

$$= 79{,}37 + 15 = 94{,}37 \text{ kmol/h}$$

Y como se alimenta con un exceso del 3% sobre el estequiométrico, el caudal de H_2SO_4 alimentado será:

$$n(SO_4H_2)_A = (1 + (3/100)) \cdot n(SO_4H_2)_T = 1{,}03 \cdot 94{,}37 = 97{,}19 \text{ kmol/h}$$

Pasando el caudal molar a caudal másico quedaría:

$$m(H_2SO_4)_A = n(H_2SO_4) \cdot PM(H_2SO_4) = 97{,}19 \cdot 98 = 9525{,}2 \text{ kg/h}$$

Como la disolución es 50% p/p de H_2SO_4, se tendrá un caudal total de disolución de:

$$m_{dis} = 9525{,}2 \cdot (100/50) = 19\,050{,}4 \text{ kg/h}$$

b) Los sólidos retenidos en el filtro están constituidos por el fluorapatito sin reaccionar, las impurezas y el sulfato cálcico dihidratado, pues el carbonato cálcico se agota completamente en la segunda reacción:

$$(1) \qquad m_S = m(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + m(\text{Flap.}_{S.R.}) + m(\text{Imp.})$$

$m(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = (10 \cdot n(\text{Flap.}_R) + n(CaCO_3)) \cdot PM(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$
$m(CaSO_4 \cdot 2\ H_2O) = (10 \cdot 7{,}937 \cdot 0{,}98 + 15) \cdot 172$
$m(CaSO_4 \cdot 2\ H_2O) = 15\,957$ kg/h
$m(\text{Flap.}_{S.R.}) = n(\text{Flap.}_{S.R.}) \cdot PM(\text{Flap.}) = 7{,}937 \cdot 0{,}02 \cdot 1008 = 160$ kg/h
$m(\text{Imp.}) = 500$ kg/h

Sustituyendo en (1), el caudal de sólidos será: $m_S = 15\,957 + 160 + 500 = 16\,617$ kg/h

Y la composición: $CaSO_4 \cdot 2H_2O = 96{,}03\%$ Flap. $= 0{,}96\%$ impurezas $= 3{,}01\%$

c) Puesto que todo el CO_2 pasa a la fase gas del evaporador y conocemos la composición del gas y la producción de CO_2, se puede hallar el caudal total de gas:

$$n(CO_2) = n(CaCO_3) = 15 \text{ kmol/h} = (5{,}3/100) \cdot n(\text{gas}) \rightarrow n(\text{gas}) = 283{,}02 \text{ kmol/h}$$

$$Q(\text{gas}) = n(\text{gas}) \cdot R \cdot T/P = 283{,}02 \cdot 0{,}082 \cdot 273/1 = 6339{,}65 \text{ Nm}^3\text{/h}$$

d) Por la estequiometría de la primera reacción se calcula la producción de H_3PO_4, teniendo en cuenta que presenta una conversión del 98%:

$$m(H_3PO_4) = 6 \cdot n(\text{Flap.}) \cdot 0{,}98 \cdot PM(H_3PO_4) = 6 \cdot 7{,}937 \cdot 0{,}98 \cdot 8 = 4573{,}3 \text{ kg/h} = 4{,}57 \text{ t/h}$$

e) Con la disolución, aparte del agua, saldrán el H_3PO_4 producido, el HF que no se evapora y el H_2SO_4 sobrante de las reacciones.

Balance de agua: $m(H_2O_{(l)}) = m(H_2O_{alim.}) - m(H_2O_{reacción}) - m(H_2O_{evap.})$

© ITES-Paraninfo

$m(H_2O_{alim.})$ = 19 050,4 kg de disoluc./h · (50/100) kg agua/kg disoluc. = 9525,2 kg/h
$m(H_2O_{reacción})$ = (20 · 7,93 · 0,98 + 15) kmol/h · 18 kg/kmol = 3070,0 kg/h
$m(H_2O_{evap.})$ = 283,02 kmol gas/h · 0,926 kmol H_2O/kmol gas · 18 kg/kmol = 4717,2 kg/h

Luego:

$$m(H_2O_{(l)}) = 9525{,}2 - 3070 - 4717{,}2 = 1738 \text{ kg/h}$$

Ácido fosfórico: $m(H_3PO_{4(ac.)})$ = 4573,3 kg/h

Balance de HF:

$m(HF_{(ac.)}) = m(HF_{prod.}) - m(HF_{(g)})$ = (2 · 0,98 · 7,937 · 20) − (283,02 · 0,021 · 20) = 192,3 kg/h

Balance de H_2SO_4:

$m(H_2SO_{4(ac.)}) = m(H_2SO_{4\ alim}) - m(H_2SO_{4\ reac})$
$m(H_2SO_{4(ac.)})$ = 9525,2 − (10 · 7,937 · 0,98 · 98 + 15 · 98) = 432,5 kg/h
m(disolución) = 1738,0 + 4573,3 + 192,3 + 432,5 = 6936,1 kg/h

La composición en peso de la disolución será, pues:

H_2O = 25,06% H_3PO_4 = 65,93% HF = 2,77% H_2SO_4 = 6,24%

▶ 3.9. Se quiere secar 100 kg/h de un sólido, que tiene una humedad del 50% p/p, hasta reducirla a 8% p/p. Para ello se queman completamente 4 kg/h de un combustible con 500 kg/h de aire. Los gases calientes de combustión se llevan al secadero, de donde salen a 120 °C y 1 atm. La composición del combustible (% p/p): CH_4 = 54; H_2 = 20,8; C_2H_6 = 12; CO = 9,8; H_2S = 3,4.
Calcule:

a) Caudal de gas (m^3/h) a la salida del secadero.

b) Presión parcial de agua (mmHg) a la salida del secadero.

c) Concentración (mg/m^3) de SO_2 **base seca**, a la salida del secadero.

RESOLUCIÓN

Gases de salida del hogar de combustión:

(1) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
CO_2 = 4 kg/h · 0,54/16 kg/kmol = 0,135 kmol/h;
H_2O = 2 · 0,135 = 0,27 kmol/h; $O_{2\ consumido}$ = 0,135 · 2 = 0,27 kmol/h

(2) $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ H_2O = 4 kg/h · 0,208/2 kg/kmol = 0,416 kmol/h
$O_{2\ consumido}$ = 0,416 · 1/2 = 0,208 kmol/h

(3) $C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$
CO_2 = 2 · 4 kg/h · 0,12/30 kg/kmol = 0,032 kmol/h
H_2O = 3 · 4 kg/h · 0,12/30 kg/kmol = 0,048 kmol/h
$O_{2\ consumido}$ = 7/2 · 4 kg/h · 0,12/30 kg/kmol = 0,056 kmol/h

(4) $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$
CO_2 = 4 kg/h · 0,098/28 kg/kmol = 0,014 kmol/h
$O_{2\ consumido}$ = 0,014 · 1/2 = 0,007 kmol/h

© ITES-Paraninfo

(5) $H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$

$SO_2 = 4\ kg/h \cdot 0{,}034/34\ kg/kmol = 0{,}004\ kmol/h$

$H_2O = 0{,}004\ kmol/h$

$O_{2\ consumido} = 0{,}004 \cdot 3/2 = 0{,}006\ kmol/h$

Total gases de salida del hogar de combustión:

$0{,}181 + 0{,}738 + 0{,}004 + 13{,}621 + 3{,}074 = 17{,}618\ kmol/h$

$CO_2 = 0{,}135 + 0{,}032 + 0{,}014 = 0{,}181\ kmol/h$

$H_2O = 0{,}27 + 0{,}416 + 0{,}048 + 0{,}004 = 0{,}738\ kmol/h$

$SO_2 = 0{,}004\ kmol/h$

$N_2 = (500/29) \cdot 0{,}79 = 13{,}621\ kmol/h$

$O_2 = (500/29) \cdot 0{,}21 - 0{,}27 - 0{,}208 - 0{,}056 - 0{,}007 - 0{,}006 = 3{,}074\ kmol/h$

Gases salida del secadero = gases de combustión + agua evaporada en el secadero.

Balance en el secadero:

Entra: Sólido seco: $100\ kg/h \cdot 0{,}5 = 50\ kg/h$

Agua que entra con el sólido: $100\ kg/h \cdot 0{,}5 = 50\ kg/h$

Sale: Sólido seco: $50\ kg/h \Rightarrow$ Sólido húmedo (8%): $50/(1 - 0{,}08) = 54{,}35\ kg/h$

Agua que sale con el sólido: $54{,}348 - 50 = 4{,}35\ kg/h$

Agua evaporada = agua que entra con el sólido − agua que sale con el sólido

Agua evaporada = $50 - 4{,}35 = 45{,}65\ kg/h$ $\quad 45{,}65\ kg/h/18\ kg/kmol = 2{,}536\ kmol/h$

Gases de salida del secadero = $17{,}618 + 2{,}536 = 20{,}154\ kmol/h$

a) $Q = 20{,}154\ kmol/h \cdot 0{,}082\ (atm \cdot m^3/kmol \cdot K) \cdot 393\ K/1\ atm = 649{,}5\ m^3/h$

b) $P_{H_2O} = n_{H_2O}/n_T \cdot P_T = (0{,}738 + 2{,}536)/20{,}154 \cdot 760 = 123{,}5\ mmHg$

c) m^3/h gases secos $= (20{,}154 - 0{,}738 - 2{,}536) \cdot 0{,}082\ (atm \cdot m^3/kmol \cdot K) \cdot 393\ K/1\ atm = 544$

$[SO_2] = 0{,}004\ kmol/h \cdot 64\ kg/kmol \cdot 10^6\ mg/kg/544\ m^3/h = 470{,}5\ mg/m^3$

▶ 3.10. En una planta de tratamiento de aguas residuales (*véase* esquema) se alimentan 5000 m^3/h de agua bruta (sin depurar) a un reactor-decantador, en el que se eliminan los iones Fe^{2+} y Mn^{2+}, haciéndolos reaccionar con dióxido de cloro (ClO_2) mediante las siguientes reacciones redox no ajustadas:

$$ClO_2(ac) + Mn^{2+}(ac) \rightarrow MnO_2(s) + ClO_2^-(ac)$$
$$ClO_2(ac) + Fe^{2+}(ac) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + ClO_2^-(ac)$$

Se alimentan 15 kg/h de ClO_2. En el reactor-decantador se produce la separación de parte de los sólidos inertes en suspensión que contiene el agua, y parte del MnO_2 y del $Fe(OH)_3$ precipitados en las reacciones, que salen en una corriente sólida por el fondo del decantador. La composición del agua de entrada (bruta) y salida (decantada) del reactor-decantador es la siguiente:

Componente	Agua bruta (mg/L)	Agua decantada (mg/L)
Sólidos inertes en suspensión	100	10
Mn^{2+} disuelto	0,90	0,12
Fe^{2+} disuelto	0,35	0,05
MnO_2 en suspensión	0	0,10
$Fe(OH)_3$ en suspensión	0	0,08

© ITES-Paraninfo

Se pide:

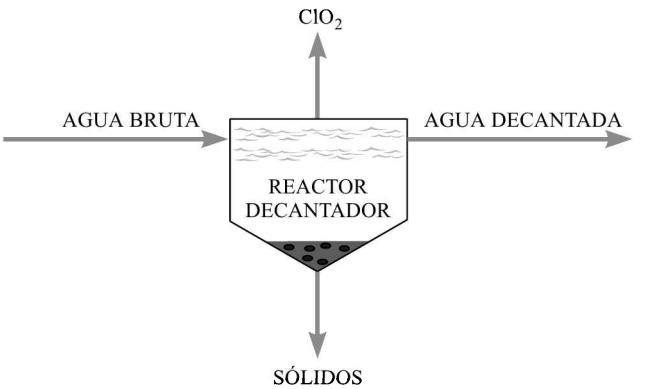
a) Ajustar las reacciones, supuesto que tienen lugar en medio ácido.

b) El exceso (%) de ClO_2 alimentado, sobre el estequiométrico para oxidar completamente todo el Mn^{2+} y el Fe^{2+} del agua bruta.

c) El rendimiento alcanzado en cada una de las dos reacciones.

d) El caudal total de sólidos que sale por el fondo del decantador (kg/h) y el porcentaje en peso que representan el MnO_2 y el $Fe(OH)_3$ en esta corriente.

e) Concentración (mol/L) de ClO_2 y ClO_2^- en el agua decantada.



Nota: Suponga despreciable el agua consumida en las reacciones, a efectos de cálculo de concentraciones en el agua decantada.

RESOLUCIÓN

a) $2ClO_2(ac) + Mn^{2+}(ac) + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2ClO_2^-(ac) + 4H^+(ac)$

$ClO_2(ac) + Fe^{2+}(ac) + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + ClO_2^-(ac) + 3H^+(ac)$

b) Caudales molares de Mn^{2+} y Fe^{2+} en la corriente de entrada:

$$n(Mn^{2+}) = \frac{0{,}90\ \text{g/L} \cdot 1000\ \text{L/m}^3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h}}{55\ \text{g/mol} \cdot 10^3\ \text{mg/g}} = 81{,}82\ \text{mol/h}$$

$$n(Fe^{2+}) = \frac{0{,}35\ \text{g/L} \cdot 1000\ \text{L/m}^3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h}}{56\ \text{g/mol} \cdot 10^3\ \text{mg/g}} = 31{,}25\ \text{mol/h}$$

Reactivo esteq.: $n(ClO_2)_T = 2 \cdot n(Mn^{2+}) + n(Fe^{2+}) = 2 \cdot 81{,}82 + 31{,}25 = 194{,}89$ mol/h

Reactivo alimentado:

$$n(ClO_2)_{\text{alim}} = \frac{15\,000\ \text{g/h}}{67{,}5\ \text{g/mol}} = 222{,}22\ \text{mol/h}$$

Exceso de reactivo:

$$\%\ \text{exceso} = \frac{n(ClO_2)_{\text{al}} - n(ClO_2)_T}{n(ClO_2)_T} \cdot 100 = \frac{22{,}22 - 194{,}89}{194{,}89} = 14{,}02\%$$

© ITES-Paraninfo

c) MnO_2 y $Fe(OH)_3$ producidos:

$$n(MnO_2)_P = n(Mn^{2+})_{reac} = \frac{(0{,}90 - 0{,}12)\ \text{mg/L} \cdot 10^3\ \text{L/m}^3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h}}{55\ \text{g/mol} \cdot 10^3\ \text{mg/g}} = 70{,}91\ \text{mol/h}$$

$$n(Fe(OH)_3)_P = n(Fe^{2+})_{reac} = \frac{(0{,}35 - 0{,}05)\ \text{mg/L} \cdot 10^3\ \text{L/m}^3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h}}{56\ \text{g/mol} \cdot 10^3\ \text{mg/g}} = 26{,}78\ \text{mol/h}$$

Rendimientos:

$$\eta_1 = \frac{n(MnO_2)_R}{n(MnO_2)_T} \cdot 100 = \frac{70{,}91}{81{,}82} \cdot 100 = 86{,}67\%$$

$$\eta_2 = \frac{n(Fe(OH)_3)_R}{n(Fe(OH)_3)_T} \cdot 100 = \frac{26{,}78}{31{,}25} \cdot 100 = 85{,}69\%$$

d) Caudales en la corriente de sólidos del fondo:

Inertes: $I_f = I_{ent} - I_{sal} = (100 - 10)\ \text{mg/L} \cdot 10^3\ \text{L/m}_3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h} \cdot 10^{-6}\ \text{kg/mg} = 450\ \text{kg/h}$

MnO_2: $m(MnO_2)_f = m(MnO_2)_P - m(MnO_2)_{susp}$

$\{(70{,}91\ \text{mol/h} \cdot 87\ \text{g/mol}) - (0{,}10\ \text{mg/L} \cdot 10^3\ \text{L/m}^3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h} \cdot 10^{-3}\ \text{g/mg})\} \cdot 10^{-3}\ \text{kg/g} =$
$= m(MnO_2)_f = 5{,}67\ \text{kg/h}$

$Fe(OH)_3$: $m(MnO_2)_f = m(MnO_2)_P - m(MnO_2)_{susp}$

$\{(26{,}78\ \text{mol/h} \cdot 107\ \text{g/mol}) - (0{,}08\ \text{mg/L} \cdot 10^3\ \text{L/m}^3 \cdot 5000\ \text{m}^3\text{/h} \cdot 10^{-3}\ \text{g/mg})\} \cdot 10^{-3}\ \text{kg/g} =$
$= m(Fe(OH)_3)_f = 2{,}47\ \text{kg/h}$

Caudal total de sólidos:

$Q_T = I_f + m(MnO_2)_f + m(MnO_2)_f = 450 + 5{,}67 + 2{,}47 = 458{,}14\ \text{kg/h}$

Porcentajes:

$MnO_2 = 5{,}67/458{,}14 \cdot 100 = 1{,}24\%$ $\quad Fe(OH)_3 = 2{,}47/458{,}14/100 = 0{,}54\%$

e) $n(ClO_2)_{sal} = n(ClO_2)_{ent} - n(ClO_2)_{R1} - n(ClO_2)_{R2} = 222{,}22 - 2 \cdot 70{,}91 - 26{,}78 = 53{,}62\ \text{mol/h}$

$n(ClO_2^-)_{sal} = n(ClO_2^-)_{R1} + n(ClO_2^-)_{R2} = 2 \cdot n(MnO_2)_{R1} + n(Fe(OH)_3)_{R2} = 2 \cdot 70{,}91 + 26{,}78 =$
$= 168{,}6\ \text{mol/h}$

Concentraciones:

$$[ClO_2] = \frac{56{,}32\ \text{mol/h}}{5000\ \text{m}^3\text{/h} \cdot 10^3\ \text{L/m}^3} = 1{,}07 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

$$[ClO_2^-] = \frac{168{,}60\ \text{mol/h}}{5000\ \text{m}^3\text{/h} \cdot 10^3\ \text{L/m}^3} = 3{,}37 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

▶ 3.11. **a)** En la caldera de una central térmica se queman 150 t/h de una hulla con la siguiente composición (% p/p): C = 65%, H = 1%, S = 1% y cenizas = 33%. Se supone que el C, el H y el S se queman completamente a CO_2, $H_2O_{(v)}$ y SO_2. Los gases abandonan la caldera con una temperatura de 150 °C y a una presión de 1 atm. Si se alimenta un 20% de exceso de aire sobre el estequiométricamente necesario para la combustión completa del carbón, calcule:

1. El caudal total de gases a la salida de la caldera (m^3/h y kg/h).

© ITES-Paraninfo

2. La concentración de anhídrido sulfuroso y vapor de agua en los gases (mg/m^3).
3. Si el 70% de las cenizas quedan retenidas en la caldera formando escoria, calcule la concentración de cenizas volantes que abandonan la caldera con los gases (mg/m^3).

b) Como la concentración de anhídrido sulfuroso es muy alta, los gases de salida de caldera se hacen pasar por un desulfurador, donde se ponen en contacto con 40 000 kg/h de una suspensión del 30% de cal sólida en agua. La cal tiene una riqueza del 60% en hidróxido cálcico; el resto son inertes. El anhídrido sulfuroso de los gases reacciona con el hidróxido cálcico sólido de la suspensión para dar sulfito cálcico sólido y vapor de agua. La conversión del anhídrido sulfuroso en esta reacción es del 90%. El agua de la suspensión y la producida en la reacción se evaporan incorporándose a la corriente de gases. Los sólidos (tanto las cenizas que vienen con los gases procedentes de caldera como el sólido de la suspensión y reacción) son recogidos en el fondo del desulfurador. Calcule:

1. Exceso de hidróxido cálcico alimentado al reactor con respecto al estequiométrico para reaccionar todo el SO_2 de los gases (%).
2. Concentración (% en peso) de sulfito cálcico en los sólidos recogidos en el fondo del desulfurador.
3. Caudal de vapor de agua (m^3/h) y concentración de SO_2 (mg/m^3) en los gases de salida del desulfurador, sabiendo que su temperatura es de 60 °C y la presión es de 1 atm.

Resolución

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad H + 1/4O_2 \rightarrow 1/2H_2O \qquad S + O_2 \rightarrow SO_2$$

a) Caudal total de gases a la salida de la caldera

Entradas

$C = 150\,000 \cdot 0{,}65 \cdot 1/12 = 8125$ kmol/h

$H = 150\,000 \cdot 0{,}01 \cdot 1/1 = 1500$ kmol/h

$S = 150\,000 \cdot 0{,}01 \cdot 1/32 = 46{,}875$ kmol/h

O_2 (estequiométrico) $= 8125 + 1500 \cdot 1/4 + 46{,}875 = 8546{,}875$ kmol/h (235 500 kg/h)

O_2 int. $= 8546{,}875 \cdot 1{,}2 = 10\,256{,}25$ kmol/h (328 200 kg/h)

N_2 int. $= 10\,256{,}25 \cdot 0{,}79/0{,}21 = 38\,583{,}036$ kmol/h

Salidas

$CO_2 = C = 8125$ kmol/h $\cdot$ 44 kg/kmol $= 357\,500$ kg/h

$H_2O = 1/2H = 1500 \cdot 1/2 = 750$ kmol/h $\cdot$ 18 kg/kmol $= 13\,500$ kg/h

$SO_2 = S = 46{,}875$ kmol/h $\cdot$ 64 kg/kmol $= 3000$ kg/h

$O_2 = O_2$ int. $- O_2$ cons. $= O_2$ int. $- O_{2T} = 10\,256{,}25 - 8546{,}875 =$
$= 1709{,}375$ kmol/h $\cdot$ 32 kg/kmol $= 54\,700$ kg/h

$N_2 = 38\,583{,}036$ kmol/h $\cdot$ 28 kg/kmol $= 1080{,}325$ kg/h

$$Q_T = \underset{(CO_2)}{8125} + \underset{(H_2O)}{750} + \underset{(SO_2)}{46{,}875} + \underset{(O_2)}{1709{,}375} + \underset{(N_2)}{38\,583{,}036} = 49\,214{,}286 \text{ kmol/h}$$

1. $$Q_V = \frac{nRT}{P} = \frac{49\,214{,}286 \cdot 0{,}082 \cdot (273 + 150)}{1} = 1\,707\,046{,}7 \text{ m}^3/\text{h}$$

Q_V (en condiciones normales) $= 49\,214{,}286 \cdot 22{,}4 = 1\,102\,400$ Nm^3/h

$$Q_M = \underset{(CO_2)}{357\,500} + \underset{(H_2O)}{13\,500} + 3000 + \underset{(SO_2)}{54\,700} + \underset{(O_2)}{1\,080\,325} + \underset{(N_2)}{} = 1\,509\,025 \text{ kg/h}$$

© ITES-Paraninfo

2. $SO_2 = 3000$ kg/h $= 3000 \cdot 10^6$ mg/h

$$[SO_2] = \frac{3000 \cdot 10^6 \text{ mg/h}}{1\,707\,046{,}7} = 1757{,}4212 \text{ mg/m}^3 \ (2721{,}33 \text{ mg/Nm}^3)$$

$H_2O = 13\,500$ kg/h $= 13\,500 \cdot 10^6$ mg/h

$$[H_2O] = \frac{13\,500 \cdot 10^6}{1\,707\,046{,}7} = 7\,908{,}3952 \text{ mg/m}^3 \ (12\,246 \text{ mg/Nm}^3)$$

3. Cenizas volantes $= 150\,000 \cdot 0{,}33 = 14\,850$ kg/h

$$[\text{cenizas}] = \frac{14\,850 \cdot 10^6}{1\,707\,046{,}7} = 8699{,}23 \text{ mg/m}^3$$

b) **1.** $SO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow SO_3Ca + H_2O$ conv. = 90%

SO_2 int. = 46,875 kmol/h

SO_2 reacción $= 46{,}875 \cdot 0{,}9 = 42{,}1875$ kmol/h

SO_2 sin reacc. $= 46{,}875 - 42{,}1875 = 4{,}6875$ kmol/h

$Ca(OH)_2$ alim. $= 40\,000$ kg/h $\cdot\, 0{,}3 \cdot 0{,}6 = 7200$ kg/h $\cdot\, 1/74$ kg/kmol $= 97{,}297$ kmol/h

$Ca(OH)_{2T} = SO_2$ int. = 46,875

$$\%\ \text{exceso} = \frac{Ca(OH)_2\text{int} - Ca(OH)_{2T}}{Ca(OH)_{2T}} \cdot 100 = \frac{97{,}297 - 46{,}875}{46{,}875} \cdot 100 = 107{,}567\%$$

2. $CaSO_3$ formado $= SO_2$ reacción $= 42{,}1875$ kmol/h $\cdot$ 120 kg/kmol $= 5062{,}5$ kg/h

Sólidos recogidos:

Cenizas = 14 850 kg/h

$SO_3Ca = 5062{,}5$ kg/h

$Ca(OH)_2$ s.r. $= (97{,}297 - 42{,}1875)$ kmol/h $= 55{,}1095$ kmol/h $\cdot\, 74 = 4078{,}103$ kg/h

Inertes $= 40\,000 \cdot 0{,}3 \cdot 0{,}4 = 4800$ kg/h

Total sólidos $= 14\,850 + 5062{,}5 + 4078{,}103 + 4800 = 28\,790{,}603$ kg/h

$$[SO_3Ca] = \frac{5062{,}5}{28\,790{,}603} \cdot 100 = 17{,}58\%\ \text{p/p}$$

3. $SO_2 = 4{,}6875$ kmol/h

$$Q = \frac{4{,}6875 \cdot 0{,}082(273 + 60)}{1} = 128 \text{ m}^3/\text{h}$$

$H_2O = H_2O$ suspensión $= 40\,000 \cdot 0{,}7 = 28\,000$ kg/h $\cdot\, 1/18$ kg/kmol $= 1555{,}555$ kmol/h

H_2O reacción $= SO_2 = 42{,}1875$ kmol/h

H_2O gases = 750 kmol/h

H_2O total $= 1555{,}555 + 42{,}1875 + 750 = 2347{,}743$ kmol/h

$$Q_{H_2O} = \frac{2347{,}743 \cdot 0{,}082 \cdot (273 + 60)}{1} = 64\,107{,}472 \text{ m}^3/\text{h}$$

© ITES-Paraninfo

$$\text{Gases} = 49\,214{,}286 \text{ kmol/h} - 42{,}1875 + 1555{,}555 + 42{,}1875 = 50\,769{,}842 \text{ kmol/h}$$

$$Q_G = \frac{50\,769{,}842 \cdot 0{,}0823(273 + 60)}{1} = 1\,386\,321{,}3 \text{ m}^3\text{/h}$$

Concentración de SO_2:

$$[SO_2] = \frac{4{,}6875 \cdot 64 \cdot 10^6}{1\,386\,321{,}3} = 216{,}4 \text{ mg/m}^3$$

▶ 3.12. La hidracina (N_2H_4) es una sustancia que tiene múltiples aplicaciones. Así, entre otras, se utiliza como combustible de cohetes, como materia prima para obtener pesticidas y como aditivo para la eliminación del oxígeno disuelto del agua de los sistemas de refrigeración. Uno de los procesos de fabricación de hidracina consta de tres etapas, cada una de las cuales se realiza en reactores sucesivos, tal como se muestra en la figura. Las etapas son las siguientes:

a) El cloro reacciona con sosa para dar hipoclorito, sal y agua:

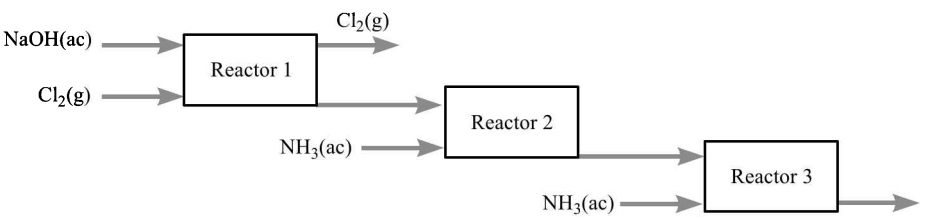
$$2NaOH(ac) + Cl_2(g) \rightarrow NaClO(ac) + NaCl(ac) + H_2O$$

b) El amoníaco reacciona con el hipoclorito para formar cloroamina y sosa:

$$NH_3(ac) + NaClO(ac) \rightarrow NH_2Cl(ac) + NaOH(ac)$$

c) El amoníaco reacciona con la cloroamina y la sosa para dar hidracina, sal y agua:

$$NH_3(ac) + NH_2Cl(ac) + NaOH(ac) \rightarrow N_2H_4(ac) + NaCl(ac) + H_2O$$



Los datos de proceso que se conocen son los siguientes:

- En el reactor 1 se introducen 1000 kg/h de una disolución acuosa de sosa al 16% p/p y un exceso de cloro del 30% sobre el teórico necesario para la conversión completa de toda la sosa. Se sabe que el grado de conversión de la sosa es del 80%. (Se puede considerar que el cloro en exceso sale del reactor 1 en forma gaseosa.)
- En el reactor 2 se introduce un 20% en exceso de amoníaco sobre el teórico necesario para que reaccione todo el hipoclorito sódico. El grado de conversión del NaOCl es del 100%. El amoníaco se introduce como una disolución acuosa al 10% p/p.
- En el reactor 3 se introduce amoníaco en exceso (como disolución acuosa al 10% p/p) para la reacción completa de toda la cloroamina. El grado de conversión del NH_2Cl es del 100%.

Se pide:

a) Caudal de cloro (en Nm^3/h) a introducir en el reactor 1.

b) Cantidad de agua a la salida del reactor 2 (en kg/h).

c) Producción de hidracina en kg/h.

© ITES-Paraninfo

d) Tanto por ciento de exceso de amoníaco introducido en el reactor 3, si a la salida del mismo se obtienen 15 kg/h de amoníaco.

e) Composición en % p/p de la corriente de salida del reactor 3.

RESOLUCIÓN

a) PM(NaOH) = 40

1000 kg/h · 0,16 = 160 kg/h 160/40 = 4 kmol NaOH/h

Cloro teórico = 2 kmol/h

Cloro introducido (30% exceso) = 2 · 1,3 = 2,6 kmol/h (· 22,4) = 58,24 Nm^3/h

b) Agua salida reactor 2 = agua entrada con NaOH + agua producida en el reactor 1 + agua introducida con amoníaco en el reactor 2 = 840 + 28,8 + 293,76 = 1162,56 kg/h

Agua entrada con NaOH = 1000 · 0,84 = 840 kg/h

Agua producida en reactor 1:

4/2 · 0,8 (grado conversión) = 1,6 kmol/h (18 kg/kmol) = 28,8 kg/h

Agua introducida con amoníaco en reactor 2:

1,6 kmol/h · 1,2 (20% exceso) = 1,92 kmol amoníaco/h

1,92 · 17 (kg/kmol) · 100/10 (solución al 10% p/p) · 0,9 = 293,76 kg/h

c) PM(N_2H_4) = 32

Hidracina producida = 1,6 kmol/h · 32 (kg/kmol) = 51,2 kg/h

d) PM(NH_3) = 17

NH_3 que reacciona en reactor 3 = 1,6 kmol/h · 17 kg/kmol = 27,2 kg/h

NH_3 salida reactor 2 = 1,6 · 0,2 · 17 kg/kmol = 5,44 kg/h

NH_3 salida del reactor 3 = 15 kg/h = 5,44 kg/h (reactor 2) + X (exceso reactor 3)

X = 9,56 kg/h

% exceso (considerando sólo la corriente de amoníaco al reactor 3)

(27,2 + 9,56) − (27,2)/(27,2) = 0,3514 35,14%

También se puede considerar exceso sobre todo el amoníaco que entra al reactor 3:

(27,2 + 9,56 + 5,44) − (27,2)/(27,2) = 0,5515 55,15%

e) Hidracina = 51,2 kg/h 2,83%

Sosa = 4 · 0,2 · 40 = 32 kg/h 1,77%

Cloruro sódico = 1,6 · 59 + 1,6 · 59 = 188,8 kg/h 10,43%

Agua = 1162,56 + (367,6 · 0,9) en amoníaco entrada reactor 3 + (1,6 · 18) producida en reactor 3 = = 1522, 2 kg/h 84,13%

Amoníaco = 15 kg/h 0,84%

▶ 3.13. La producción industrial de cal viva (CaO sólido) se realiza en hornos donde, por calentamiento, el carbonato cálcico sólido se descompone en óxido de calcio sólido y anhídrido carbónico gaseoso.

Se pretende producir 1000 kg/h de cal viva en un horno mediante una piedra caliza de la siguiente composición (% p/p): 90% $CaCO_3$ y 10% inertes. La caliza se calienta por la energía desprendida de la combustión total con aire de un combustible que sólo contiene carbono y azufre, teniendo los gases de salida del horno la siguiente composición (% v/v): O_2 = 5%, CO_2 = 40%, N_2 = 54,5% y SO_2 = 0,5%. Se pide:

a) kg/h de piedra caliza a introducir en el horno para la producción prevista.

© ITES-Paraninfo

b) kg/h de aire introducido y tanto por ciento de exceso de oxígeno.

c) Composición (% p/p) del combustible utilizado.

d) Concentración de SO_2 a la salida (mg SO_2/m^3 de gases reales), si los gases salen a la presión de 1 atm y a la temperatura de 150 °C.

RESOLUCIÓN

Reacciones:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \quad (1)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2(g) \quad (2)$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2(g) \quad (3)$$

$$PM(CaCO_3) = 100 \qquad PM(CaO) = 56$$

a) kg piedra/h = 1000 kg/h CaO · (1 kmol CaO/56 kg CaO) · (1 kmol $CaCO_3$/1 kmol CaO) · (100 kg $CaCO_3$/1 kmol $CaCO_3$) · (100 kg piedra/90 kg $CaCO_3$) = 1984,1 kg/h

b) Incógnitas: H = kmol/h gases de salida
y = kmol/h aire de entrada
z = kg/h combustible entrada
$z1$, $z2$ = Fracción en peso de C y S respectivamente en el combustible

Por (1), 1000 kg/h de CaO producen 1000/56 = 17,86 kmol/h de CO_2

Balance de CO_2

$$(z \cdot z1)/12 + 17{,}86 = 0{,}4 \cdot H \quad (4)$$

Balance de SO_2

$$(z \cdot z2)/32 = 0{,}005 \cdot H \quad (5)$$

Balance de N_2

$$y \cdot 0{,}79 = 0{,}545 \cdot H \quad (6)$$

Balance de O_2

$$y \cdot 0{,}21 - (z \cdot z1)/12 - (z \cdot z2)/32 = 0{,}05 \cdot H \quad (7)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (7):

$$y \cdot 0{,}21 - 0{,}455 \cdot H + 17{,}86 = 0 \quad (8)$$

Resolviendo (8) y (6):

H = 57,59 kmol/h $\qquad y$ = 39,73 kmol/h

Sustituyendo en las otras ecuaciones:

z = 70,88 kg/h $\qquad z1$ = 0,87 $\qquad z2$ = 0,13

m aire = 57,59 kmol/h · 28,84 kg aire/kmol = 1145,8 kg/h

Oxígeno teórico = $(z \cdot z1)/12 + (z \cdot z2)/32$ = 5,42 kmol/h

Oxígeno introducido = 39,73 kmol/h · 0,21 = 8,34 kmol/h

% exceso = (8,34 − 5,42)/5,42 · 100 = 53,87%

c) % C = 87 $\qquad$ % S = 13

d) kmol SO_2/h = $(z \cdot z2)/32$ = 0,288 kmol/h

m^3/h de gases = (57,59 · 0,082 · 423)/1 = 1997,5 m^3/h

mg SO_2/m^3 gases = 9228 mg SO_2/m^3

© ITES-Paraninfo

▶ 3.14. Las reacciones de fabricación de ácido clorhídrico a partir de ácido sulfúrico y de cloruro sódico (sal común) pueden representarse de la siguiente forma:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

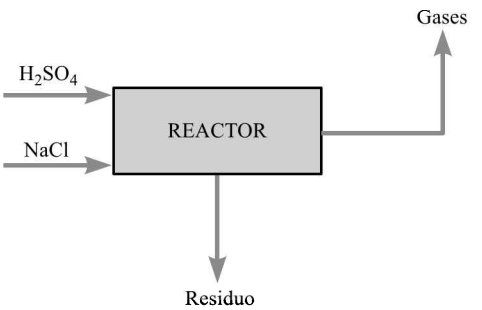
$$NaCl + NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

En una planta de fabricación se trata una tonelada de cloruro sódico con ácido sulfúrico del 75% en peso. Del proceso se obtiene una mezcla gaseosa de ácido clorhídrico y vapor de agua, y un residuo que tiene la siguiente composición en peso: Na_2SO_4 = 91,5%, $NaHSO_4$ = 4,8%, NaCl = 2%, H_2O = 1,3% y HCl = 0,4%. Se pide:

a) Peso de la disolución ácida añadida.

b) Grado de conversión de las dos reacciones implicadas.

c) Volumen en condiciones normales de la mezcla gaseosa formada.



RESOLUCIÓN

a) R = kg de residuo producidos por tonelada de NaCl

$sodio_{entrada}$ = 1000 kg · 23/58 = 396,55 kg

$sodio_{salida}$ = R · (91,5/100) · (2 · 23/142) + R · (4,8/100) · (23/120) + R · (2/100) · (23/58) = 0,313R kg

sodio de entrada = sodio de salida; 396,55 = 0,313R; R = 1267 kg

Sulfato sódico en el residuo = R · (91,5/100) · (1/142) = 8,16 kmol

Bisulfato sódico en el residuo = R · (4,8/100) · (1/120) = 0,5 kmol

Ácido sulfúrico introducido = sulfato sódico + bisulfato sódico = 8,16 + 0,5 = 8,66 kmol

Peso de disolución ácida añadida = 8,66 · (98/1) · (100/75) = 1132 kg

b) Grado de conversión: fracción de los reactivos que se convierten (si no se indica nada se refiere al reactivo limitante).

Reacción 1.ª: $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$

En esta reacción el reactivo limitante es el ácido sulfúrico. No queda nada en el residuo, luego la conversión es del 100%.

Reacción 2.ª: $NaCl + NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$

En el residuo:

Cloruro sódico = R · (2/100) · (1/23) = 1,1 kmol

Bisulfato sódico = R · (4,8/100) · (1/120) = 0,5 kmol

De lo anterior se deduce que el bisulfato sódico es el reactivo limitante

Bisulfato que reacciona = sulfato sódico en el residuo = 8,16 kmol

Conversión = 8,16/(8,16 + 0,5) · 100 = 94%

© ITES-Paraninfo

c) Balance de agua:

Agua que entra con el ácido sulfúrico = agua en mezcla gaseosa + agua en el residuo

$1132 \cdot 25/100$ = agua en mezcla gaseosa + $R \cdot 1{,}3/100$; agua en mezcla gaseosa = 266,53 kg

Balance de ácido clorhídrico:

Ácido clorhídrico producido = ácido clorhídrico en mezcla gaseosa + ácido clorhídrico en residuo.

Ácido clorhídrico producido = 1.ª reacción + 2.ª reacción = (8,16 + 0,5) + 8,16 = 16,82 kmol

Ácido clorhídrico en residuo = $R \cdot (0{,}4/100) \cdot (1/36)$ = 0,14 kmol

Ácido clorhídrico en mezcla gaseosa = 16,82 − 0,14 = 16,68 kmol

Volumen de gases = $((266{,}53 \cdot 1/18) + 16{,}68) \cdot 22{,}4 = 705{,}2$ Nm^3

▶ 3.15. En un horno se queman con aire 100 m^3/h de una mezcla gaseosa combustible, que está a 20 ºC y $P = 1$ atm, y cuya composición es la siguiente (% v/v): 33% CO, 2% O_2 y 65% N_2. Un análisis de los gases de combustión arroja que el porcentaje de monóxido de carbono es del 1% v/v y el de dióxido de carbono es del 14% v/v. Se pide:

a) Caudal de aire teórico necesario en Nm^3/h para la combustión de la mezcla gaseosa.

b) Caudal de los gases de salida en Nm^3/h.

c) Grado de conversión del monóxido a dióxido de carbono.

d) % exceso de aire introducido y composición en % v/v de los gases de salida.

e) Si se mantiene el caudal de combustible constante, calcule el caudal en Nm^3/h de aire a introducir para reducir las emisiones de CO a 1000 mg por Nm^3 de gases de salida, si en este caso el grado de conversión de monóxido a dióxido de carbono es del 95%.

Nota: Considere que en ningún momento el nitrógeno reacciona con el oxígeno.

RESOLUCIÓN

a) Gases entrada: $n = (1100)/(0{,}082 \cdot 293) = 4{,}162$ kmol/h

CO = 1,374 kmol/h

N_2 = 2,705 kmol/h

O_2 = 0,083 kmol/h

Oxígeno teórico = (1,374/2) − 0,083 = 0,604 kmol/h

Aire teórico = $(0{,}604/0{,}21) \cdot 22{,}4 = 64{,}43$ Nm^3/h

b) Sean x los kmol/h de aire introducidos e y los kmol/h de CO reaccionado.

CO	+	$1/2O_2$	→	CO_2
1,374		$x \cdot 0{,}21 + 0{,}083$		
y		$1/2y$		y
$1{,}374 - y$		$x \cdot 0{,}21 + 0{,}083 - 1/2y$		y

Si se llama n_T al número total de moles de gases de salida, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

© ITES-Paraninfo

Gases salida: $O_2 = x \cdot 0{,}21 + 0{,}083 - 1/2y$ $\quad (1{,}374 - y)/n_T = 0{,}01$

$N_2 = x \cdot 0{,}79 + 2{,}705$ $\quad y/n_T = 0{,}14$

$CO_2 = y$

$CO = 1{,}374 - y$ $\quad$ Despejando: $y = 1{,}2824$ kmol/h

$n_T = 9{,}16$ kmol/h

Caudal gases de salida = $9{,}16 \cdot 22{,}4 = 205{,}18$ Nm^3/h

c) Grado de conversión = 1,2824/1,374 = 0,933 $\quad$ 93,3%

d) Sumando el total de gases de salida, e igualando a 9,16 kmol/h, se obtiene:

$x = 5{,}6392$ kmol/h.

% exceso = ((5,6392 − 2,876)/2,876) · 100 = 96,1%

CO_2 = 1,2824 kmol/h	14%
CO = 0,0916 kmol/h	1%
O_2 = 0,626 kmol/h	6,83%
N_2 = 7,16 Kmol/h	78,17%

e) Para obtener los 1000 mg/Nm^3 se necesita un caudal de gases de salida de 1923,6 Nm^3/h, o sea 85,875 kmol/h. Como el grado de conversión es del 95%, se obtiene que el CO de salida es de 0,0687. Planteando las mismas ecuaciones que en el apartado b), dejando como incógnita el número de moles de aire a la entrada, se obtiene un caudal de aire de 82,36 kmol/h (1845 Nm^3/h).

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 3.1. **a)** Se desea quemar 18 g de carbono en aire. Para ello, se introduce en un reactor previamente vacío, el carbono y el aire estequiométricamente necesario para la combustión completa de todo el carbono a CO_2. Se pide:

1. Peso del aire introducido.
2. Composición final del gas (% v/v).

b) Si en el reactor se introduce el aire con un exceso del 80% sobre el estequiométrico, y se produce análogamente la combustión completa de todo el carbono, calcule:

1. Peso del aire introducido.
2. Composición final del gas (% v/v).

c) Si en la misma situación del apartado b) sólo reacciona el 96% del carbono, halle:

1. Peso del aire introducido.
2. Composición final del gas (% v/v).

d) Si en las mismas hipótesis del apartado c) se utiliza un carbón del 90% de pureza, se pide:

1. Peso del aire introducido.
2. Composición final del gas (% v/v).

© ITES-Paraninfo

e) Si se tienen 18 g de un carbón del 90% de pureza y se queman en el reactor con un exceso de aire del 50% sobre el estequiométrico, donde el 90% combustiona para dar como producto CO_2 y el 10% restante reacciona para dar CO, calcule:

1. Peso del aire introducido.
2. Composición final del gas (% v/v).

▶ 3.2. Un carbón del 86% en peso de C se está quemando con un 100% de exceso de aire sobre el teóricamente necesario (estequiométrico) para su combustión a CO_2. Si el grado de conversión es del 96%, se desea saber:

a) El volumen de aire (Nm^3) que se precisa alimentar para tratar 129,07 kg de carbón.

b) Composición (% v/v) del gas de salida.

c) Masa de sólido que queda sin quemar.

▶ 3.3. Una instalación de combustión industrial consume 10 kg/h de gasóleo-C que tiene la siguiente composición en peso: S = 0,65%, C = 86,7%, H = 12,5% y el resto inertes. Si el exceso de aire de combustión es del 30% y la combustión es total a CO_2, H_2O y SO_2, calcule la concentración (mg/Nm^3) de SO_2 en los gases de salida.

▶ 3.4. Calcule la cantidad de blenda que contiene un 67,21% p/p de ZnS, que se necesita para obtener 1 tonelada de H_2SO_4 del 89,6% p/p sabiendo que la pérdida de SO_2 en los procesos de tostación (oxidación del sulfuro a SO_2) y en la posterior oxidación catalítica a SO_3 es de un 6%.

▶ 3.5. El Cl_4C se obtiene por reacción en fase gaseosa entre CH_4 y Cl_2 y aparece además como subproducto HCl. En una planta industrial que utiliza un exceso del 20% de Cl_2, el 90% del CH_4 original se convierte en Cl_4C. Se pide para una producción de 180 t/día:

a) Caudal (kg/h) de CH_4.

b) Caudal (Nm^3/h) de Cl_2.

▶ 3.6. Ha de proyectarse un horno para quemar coque a razón de 200 kg/h. El coque tiene una composición del 89% p/p de C y el 11% de inerte. La eficacia de la parrilla es tal que se quema el 90% del C presente en la carga. Se suministra aire en exceso del 30% sobre el necesario para la combustión completa de todo el carbono. Se supone que el 97% del carbono quemado se oxida a CO_2 y el resto a CO. Se pide:

a) Composición (% molar) del gas de salida.

b) Caudal (Nm^3/h) de los gases de salida.

▶ 3.7. Se queman 100 kg de cierto combustible, cuya composición en peso es: 75% C, 15% H y 10% cenizas, obteniéndose una escoria que contiene todas las cenizas y cuya composición % p/p es: 80% cenizas y 20% C. Un análisis de los gases de combustión proporciona que la concentración de CO_2 en base seca es del 12% v/v. Calcule:

© ITES-Paraninfo

a) Masa de escoria formada.

b) Volumen (Nm^3) de gases de combustión (en base seca).

c) Volumen (Nm^3) de aire suministrado.

d) Exceso (%) de aire.

▶ 3.8. Se está quemando CH_4 puro con un 20% de exceso de aire sobre el estequiométrico, transformándose en CO un 8% del carbono presente. Se pide:

a) Composición del gas de chimenea (% v/v).

b) Ídem en base seca.

▶ 3.9. Un gas pobre tiene la siguiente composición (% v/v): 23% CO, 4,6% CO_2, 2,4% O_2 y 70% N_2. Calcule:

a) Volumen (Nm^3) de aire necesario para la combustión de 100 Nm^3 de este gas, si se introduce con un exceso del 20% sobre el teóricamente necesario.

b) Composición (% v/v) de los gases que salen del quemador, supuesta la combustión completa.

▶ 3.10. En el proceso Leblanc para la obtención de NaOH, la primera etapa consiste en atacar el NaCl con H_2SO_4 para obtener bisulfato sódico y HCl. El ácido que se utiliza es una disolución al 80% en peso y se suministra en exceso del 5% sobre el necesario para la reacción completa. Si la masa de salida del reactor se lleva a un separador donde se retira el 90% del ácido clorhídrico formado y el 25% del agua presente, determine:

a) Masa de solución ácida suministrada por cada tonelada de sal.

b) Composición (% p/p) de la masa de salida del reactor, suponiendo la reacción completa y que el ácido pasa a bisulfato.

c) Composición (expresada en % p/p) de la fracción volátil a la salida del separador.

▶ 3.11. En un horno se introducen 500 kg/h de pirita cuya riqueza en FeS_2 es del 96% en peso juntamente con aire en exceso del 100% sobre el teóricamente necesario para la oxidación completa de toda la mena a SO_2 y Fe_2O_3. Si en el horno se oxida el 90% del FeS_2 presente, y un 25% del SO_2 formado pasa a SO_3, calcule:

a) El caudal de aire (Nm^3/h) que hay que alimentar.

b) El caudal de residuo sólido.

c) Composición (% p/p) del residuo sólido.

d) Composición (% v/v) del gas de salida.

▶ 3.12. El ácido fórmico, HCOOH, se obtiene por tratamiento con ácido sulfúrico del formiato sódico, NaHCOO. Para ello se hace reaccionar NaOH del 98% p/p de pureza y CO que entra en exceso del 200% sobre el teóricamente necesario para la reacción completa. El NaHCOO(s) resultante se lleva

© ITES-Paraninfo

a un segundo reactor, donde se a trata con ácido sulfúrico del 30% p/p que se añade en la cantidad estequiométricamente necesaria, para producir HCOOH y Na_2SO_4, que se separan por destilación. Si ambas reacciones se completan en un 100%, y la disolución deHCOOH que se separa en el destilador es del 75% p/p, determine, para cada tonelada de disolución ácida obtenida:

a) Masa de sosa caústica del 98% p/p necesaria.

b) Masa de ácido sulfúrico del 30% p/p necesaria.

c) Nm^3 de CO que hay que introducir.

d) Composición (% p/p) de la disolución de sulfato sódico que sale del destilador.

▶ 3.13. Una central térmica quema 20 t/h de fuel-oil cuya composición % p/p es: C = 84,3, H = 12,2, S = 3,47 y cenizas = 0,03. Se opera de forma que en los gases de salida hay un 2% v/v de oxígeno. Suponiendo que los productos de la combustión son CO_2, SO_2 y H_2O, se pide:

a) Caudal (Nm^3/h) de gases de combustión de salida.

b) Caudal (Nm^3/h) de aire de entrada.

c) Toneladas/año de cenizas retenidas en la instalación, en el supuesto de que por chimenea sale el 50% de las cenizas generadas y que el funcionamiento anual es de 8000 h/año.

d) Concentración (mg/Nm^3) de cenizas.

e) Concentración (mg/Nm^3) de SO_2.

▶ 3.14. Para la fabricación de $(NH_4)NO_3$, usado como abono, se neutraliza el ácido nítrico con amoníaco. El reactor se alimenta con 12 600 kg/h de una disolución acuosa del 50% en peso de HNO_3 y la cantidad estequiométrica de NH_3. Al ser la reacción altamente exotérmica, parte del agua se evapora. Por ello, a la salida del reactor se instala un separador gas-líquido. El rendimiento de la reacción es del 99,5% y la composición del gas de salida del separador es (% p/p): 99,80233% de H_2O y 0,19767% de NH_3. Si se supone que todo el NH_3 no reaccionado sale con el gas, calcule:

a) kg/h de amoníaco suministrado.

b) kg/h de gases a la salida del separador.

c) Composición (% p/p) del líquido a la salida del separador.

▶ 3.15. Puede prepararse CO_2 puro tratando piedra caliza con ácido sulfúrico acuoso. La caliza empleada en tal proceso contiene carbonato cálcico y carbonato magnésico, siendo la parte restante materia insoluble. El ácido empleado contiene un 12% en peso de sulfúrico. El residuo del proceso tiene la siguiente composición en peso: sulfato cálcico = 8,56%, sulfato magnésico = 5,23%, ácido sulfúrico = 1,05%, dióxido de carbono = 0,12%, agua = 84,51% e inertes = 0,53%. El proceso es exotérmico y se desprende dióxido de carbono y vapor de agua. Se pide:

a) Composición (% p/p) de la caliza empleada.

b) % exceso de ácido empleado.

c) Masa (kg) y composición (% p/p) de la materia evaporada, por cada tonelada de caliza tratada.

© ITES-Paraninfo

▶ 3.16. El ácido nítrico se puede obtener absorbiendo NO_2 gaseoso en agua según la reacción:

$$a\ NO_2(g) + b\ H_2O(l) = c\ HNO_3(ac) + \text{óxido de nitrógeno } (NO_x)(g)$$

En un experimento se absorben 138 kg de NO_2 en 144 kg de agua, y se producen 252 kg de ácido nítrico acuoso del 50% en peso. Calcule:

a) La cantidad de óxido de nitrógeno que se forma.

b) Composición elemental (% p/p) del óxido de nitrógeno que forma el gas de salida.

c) Fórmula del óxido de nitrógeno obtenido.

▶ 3.17. A partir de una prueba de 12 horas realizada en una instalación de combustión alimentada por carbón, se obtuvieron los siguientes resultados:

Carbón (% p/p)		Escorias (% p/p)		Gases secos (% v/v)	
Carbono	65,93	Carbono	12,6	CO_2	11,66
Hidrógeno	3,50	Cenizas	87,4	O_2	7,78
Agua	11,99			CO	0,04
Cenizas	18,58			N_2	80,52

Tomando como base de cálculo 100 kg de carbón, se pide:

a) Masa de escoria producida.

b) Masa de los productos gaseosos secos.

c) Volumen (Nm^3) de aire suministrado.

d) Exceso (%) de aire.

▶ 3.18. En una caldera se queman 100 kg/h de carbón de la siguiente composición elemental en peso: C: 72%, H: 4%, N: 2,8%, S: 1,94% y el resto inertes sólidos. El aire de entrada contiene 21% v/v de O_2 y 79% v/v de N_2. Los productos de la combustión son CO_2 , H_2O y SO_2, y se liberan el N_2 y los inertes sin reaccionar. Las cenizas producidas contienen todos los inertes y carbono no quemado, siendo su composición 96% en peso de inertes y 4% en peso de carbono. La temperatura de los gases de salida es de 300 °C y la presión parcial de oxígeno a la salida es de 0,02 atmósferas (supóngase presión total constante de 1 atmósfera en todo el proceso). Se pide:

a) Caudal de aire estequiométrico (kg/h).

b) Porcentaje de carbono no quemado.

c) Exceso de aire a la entrada (% sobre el estequiométrico).

d) Caudal de gases de salida (m^3/h).

e) Concentración de SO_2 en los gases de salida (mg/m^3).

▶ 3.19. Para producir manganeso metálico se calentaron 27,48 kg de Mn_3O_4 con 9 kg de carbono, obteniéndose:

— Producto: 13,20 kg de Mn.

© ITES-Paraninfo

— Escoria: 6,39 kg de MnO.
— Residuo sin reaccionar: Mn_3O_4 + Carbono.
— Gas: CO.

Calcule:

a) Cantidad del residuo.

b) Composición (% p/p) del residuo.

c) Volumen de CO medido en condiciones normales.

▶ 3.20. Una muestra de 5 g de peso contiene un 25,6 (% p/p) de naftaleno sólido, hidrocarburo de fórmula $C_{10}H_8$, un 67,2 (% p/p) de antraceno sólido, hidrocarburo de fórmula $C_{14}H_{10}$, y el resto es materia inerte. Dicha muestra se introduce junto con el aire estequiométrico para la combustión completa de ambos hidrocarburos, en un recipiente metálico de 1 litro de capacidad y 5 kg de peso, que se encuentra sumergido en 10 litros de agua, y se procede a su combustión. Sabiendo que:

a) La combustión del naftaleno se produce con un rendimiento del 95%.

b) La combustión del antraceno se produce con un rendimiento del 90%.

c) Los productos de la combustión son exclusivamente $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

d) La temperatura inicial del recipiente y del agua es de 25 °C.

e) La temperatura final del recipiente y del agua es de 29 °C.

f) El recipiente absorbe 0,5 J/g · °C y el agua 4,184 J/g · °C.

g) Las ΔH_f^o del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$ son −393,5 y −285,83 kJ/mol, respectivamente.

h) La ΔH^o (combustión) del naftaleno es de −5154 kJ/mol.

i) Se puede suponer que $\Delta H \approx \Delta U$.

j) La composición volumétrica del aire es 21% en O_2 y 79% en N_2.

k) El agua se encuentra toda en estado líquido.

Nota: Despréciese el volumen ocupado por sólidos y líquidos.

Calcule:

1. Presión en el recipiente antes de la combustión.

2. Presión en el recipiente después de la combustión.

3. Composición volumétrica de los gases en el interior del recipiente después de la combustión.

4. Composición (% p/p) de la materia que queda sin quemar.

5. Volumen de agua líquida producida.

6. Entalpía de formación del naftaleno.

7. Entalpía de combustión de 1 mol de antraceno.

▶ 3.21. En un reactor/agitador de una planta piloto se introducen 100 kg de una disolución acuosa de H_2SO_4 y 15,417 kg de una suspensión de una cal industrial del 80% p/p, a 25 °C. (La composición de la cal industrial es: $Ca(OH)_2(s)$ 90% p/p, y el resto son sólidos inertes insolubles.) En el reactor/agitador

© ITES-Paraninfo

reacciona todo el H_2SO_4, y se observa que la temperatura del reactor y su contenido, al final de la reacción, es de 75 °C. Debido a este incremento de temperatura, parte del agua se evapora y es recogida en un separador gas-líquido. Se pide:

a) Entalpía de formación del H_2SO_4(ac).

b) Concentración, expresada en (% p/p) y en concentración **MOLAL** de la disolución acuosa de H_2SO_4 introducida inicialmente.

c) (%) de exceso de $Ca(OH)_2$(s) sobre el estequiométrico.

Si en la suspensión resultante el 80 (% p/p) es H_2O(l), calcule:

d) Cantidad de agua separada en el separador gas-líquido, expresada en kg.

e) Composición, expresada en (% p/p), de la suspensión resultante.

Datos: $\Delta H_f^o H_2O(l) = -285{,}83$ kJ/mol $\quad \Delta H_f^o CaSO_4(s) = -1425{,}2$ kJ/mol

$\Delta H_f^o Ca(OH)_2(s) = -986{,}1$ kJ/mol

ΔH^o para la reacción: $Ca(OH)_2(s) + H_2SO_4(ac) = -101{,}16$ kJ

Capacidad calorífica total (para el reactor y contenido), $c_p = 48{,}36$ kcal/grado

Considérese que el hidróxido y el sulfato cálcicos son totalmente insolubles en agua. Supóngase que todo el calor producido en la reacción es absorbido, sin pérdidas, por el reactor y su contenido.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 3.1

a) **1.** 205,92 g
2. $CO_2 = 21\%$ $\quad N_2 = 79\%$

b) **1.** 370,88 g
2. $O_2 = 9{,}34\%$ $\quad N_2 = 79\%$ $\quad CO_2 = 11{,}66\%$

c) **1.** 370,88 g
2. $O_2 = 9{,}8\%$ $\quad N_2 = 79\%$ $\quad CO_2 = 11{,}20\%$

d) **1.** 333,68 g
2. $O_2 = 9{,}8\%$ $\quad N_2 = 79\%$ $\quad CO_2 = 11{,}20\%$

e) **1.** 278,02 g
2. $O_2 = 7{,}6\%$ $\quad N_2 = 78{,}5\%$ $\quad CO_2 = 12{,}6\%$ $\quad CO = 1{,}3\%$

RESOLUCIÓN 3.2

a) 1973,33 Nm^3

b) $CO_2 = 10{,}08\%$ $\quad N_2 = 79\%$ $\quad O_2 = 10{,}92\%$

c) 22,51 kg

RESOLUCIÓN 3.3

862 mg/Nm^3

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 3.4

1410 kg

RESOLUCIÓN 3.5

a) 865,8 kg/h **b)** 5818 Nm^3/h

RESOLUCIÓN 3.6

a) CO_2 = 14,07% CO = 0,44% N_2 = 78,83% O_2 = 6,66%

b) 2065 Nm^3/h

RESOLUCIÓN 3.7

a) 12,5 kg **b)** 1127,8 Nm^3 **c)** 1211,8 Nm^3 **d)** 13,6%

RESOLUCIÓN 3.8

a) N_2 = 72,41% CO = 0,64% CO_2 = 7,38% O_2 = 3,53% H_2O = 16,04%

b) N_2 = 86,24% CO = 0,76% CO_2 = 8,79% O_2 = 4,20%

RESOLUCIÓN 3.9

a) 52 Nm^3 **b)** CO_2 = 19,6% O_2 = 1,29% N_2 = 79,11%

RESOLUCIÓN 3.10

a) 2198,7 kg

b) $NaHSO_4$ = 64,13% HCl = 19,50% H_2SO_4 = 2,62% H_2O = 13,75%

c) HCl = 83,63% H_2O = 16,37%

RESOLUCIÓN 3.11

a) 2346,6 Nm^3/h

b) 356 kg/h

c) Fe_2O_3 = 80,90% Inertes = 5,62% Inquemados = 13,48%

d) SO_2 = 5,33% SO_3 = 1,78% N_2 = 81,84% O_2 = 11,05%

RESOLUCIÓN 3.12

a) 665,58 kg

b) 2663,04 kg

c) 1095,65 Nm^3

d) Na_2SO_4 = 41,56% H_2O = 57,96% Inertes = 0,48%

RESOLUCIÓN 3.13

a) 255 217 Nm^3/h **c)** 24 t/año **e)** 5438 mg/Nm^3

b) 241 553 Nm^3/h **d)** 11,75 mg/Nm^3

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 3.14

a) 1700 kg/h

b) 4300 kg/h

c) HNO_3 = 0,32% $(NH_4)NO_3$ = 79,6% H_2O = 20,1%

RESOLUCIÓN 3.15

a) $CaCO_3$ = 60% $MgCO_3$ = 34,95% Inertes = 5,05%

b) 10%

c) 446,5 kg CO_2 150,43 kg H_2O H_2O = 25,7% CO_2 = 74,3%

RESOLUCIÓN 3.16

a) 30 kg **b)** N = 46,6% O = 53,3% **c)** NO

RESOLUCIÓN 3.17

a) 21,26 kg

b) CO_2 = 231,1 kg CO = 0,5 kg O_2 = 112,2 kg N_2 = 1015,7 kg

c) 1028,5 Nm^3

d) 51,4%

RESOLUCIÓN 3.18

a) 969,6 kg/h **c)** 9,82% **e)** 2150 mg/m^3

b) 1,1% **d)** 1786,41 m^3/h

RESOLUCIÓN 3.19

a) 7,09 kg **b)** Mn_3O_4 = 32,3% C = 67,7% **c)** 7,84 Nm^3

RESOLUCIÓN 3.20

1. 50,2 atm

2. 49,35 atm

3.

CO_2	16,7	N_2	81,44	O_2	1,86

4.

0,064 g	8,42	0,336 g	44,21	0,36	47,37

5. 2,21 mL

6. 75,68 kJ/mol

7. −7.558 kJ

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 3.21

a) $-909{,}6$ kJ/mol

b) % p/p = 9,8 molalidad = 1,1086

c) % exceso = 50

d) 22,751 kg

e)

$Ca(OH)_2(s)$	3,993	Inertes	1,331
$CaSO_4(s)$	14,676	$H_2O(l)$	80

© ITES-Paraninfo

4

En este capítulo...

4.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Reacciones nucleares

© ITES-Paraninfo

4.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Constituyentes del núcleo:

Z = n.º de protones = n.º de electrones = n.º atómico (define el elemento)

A = n.º másico = n.º de nucleones = n.º de protones + n.º de neutrones

N = n.º de neutrones = $A - Z$

Notación de un núclido X:

${}^{A}_{Z}X$ (X = símbolo del elemento de que se trate)

Isótopos:

Átomos con igual Z y distinto A

Velocidad de desintegración:

Los núclidos radiactivos se desintegran con una velocidad que cumple la siguiente ley:

$$-dN/dt = k \cdot N$$

N = n.º de núclidos presentes.

Si se integra desde un instante inicial $t = 0$, en el que el número de núclidos presentes es N_0, hasta un instante genérico t, en el que hay N núclidos, se obtiene:

$$\ln(N/N_0) = -kt \qquad \text{o bien,} \qquad N = N_0 \cdot e^{-kt}$$

k = constante de desintegración, característica de cada isótopo e independiente de la temperatura.

Nota: La masa, y, por consiguiente, el número de moles, es proporcional al número de núcleos.

Vida media, $t_{1/2}$:

Tiempo que tarda en reducirse a la mitad el número de núclidos radiactivos presentes inicialmente. Viene determinado por:

$$\ln[(N_0/2)/N_0) = -kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \ln 2/k = 0{,}693/k$$

Exceso de masa:

Un mol de átomos ${}^{A}_{Z}X$ tiene una masa de M_X gramos (1 átomo − gramo).

Un átomo ${}^{A}_{Z}X$ tiene una masa de M_X u.m.a.

La diferencia $M_x - A$ (normalmente expresada en MeV) se denomina exceso de masa de X, y se representa por: Δ_x

$$\Delta_x = (M_x - A) \cdot 931{,}5 \text{ MeV} \qquad 1 \text{ u.m.a.} = 931{,}5 \text{ MeV}$$

Especie	Símbolo	Carga	M (u.m.a.)	Exceso de masa (MeV)
Átomo	${}^{A}_{Z}X$	0	M_x	$\Delta_x = (M_x - A) \cdot 931{,}5$
Neutrón	${}^{1}_{0}n$	0	$m_n = 1{,}008665$	$\Delta_n = 8{,}071$
Protón	${}^{1}_{1}p$, ${}^{1}_{1}H^{+}$	+1	$m_p = 1{,}0072765$	$\Delta_p = 6{,}778$
Electrón	${}^{0}_{-1}e^{-}$, ${}^{0}_{-1}\beta^{-}$, β^{-}	−1	$m_{e-} = 0{,}0005486$	$\Delta_e = 0{,}511$
Positrón	${}^{0}_{1}\beta^{+}$, β^{+}	+1	m_{e-}	$\Delta_e = 0{,}511$
Neutrino	${}^{0}_{0}\nu$	0	0	0
Antineutrino	${}^{0}_{0}\bar{\nu}$	0	0	0

© ITES-Paraninfo

Energía de enlace nuclear, *B*:

Energía necesaria para descomponer un núcleo y transformarlo en sus componentes aislados (igual y de signo contrario que la energía desprendida cuando se forma el núcleo a partir de sus componentes aislados). Conocidas las masas de las partículas constituyentes del átomo y la masa M del átomo, B se calcula mediante:

$$\boxed{B = [Z(m_p + m_e) + (A - Z)m_n - M] \cdot 931{,}5 \text{ MeV}}$$

Energía de enlace por nucleón, $\bar{B}$:

$$\bar{B} = B/A$$

Energía implicada en una reacción nuclear:

Dada una reacción nuclear genérica:

$$\text{Reactivos} \rightarrow \text{Productos}$$

la energía desprendida en dicha reacción viene dada por la diferencia entre las masas de productos y reactivos (conservación de masa más energía). Como se plantea a continuación, esta energía se puede calcular fácilmente en función de los excesos de masa.

En la reacción nuclear ajustada se ha de cumplir que:

— La suma de los números másicos de los reactivos ha de ser igual a la suma de los números másicos de los productos.

— La suma de los números atómicos de los reactivos ha de ser igual a la suma de los números atómicos de los productos.

— La suma de las cargas de los reactivos ha de ser igual a la suma de las cargas de los productos.

Desintegración α:

Emisión, desde el núcleo, de una partícula constituida por dos protones y dos neutrones (núcleo de ${}^{4}_{2}\text{He} = {}^{4}_{2}\text{He}^{2+}$ = partícula α).

$${}^{A}_{Z}\text{X} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He}^{2+} + {}^{A-4}_{Z-2}\text{Y}^{2-} + E$$

$$\boxed{E = \Delta_{\text{X}} - (\Delta_{\text{Y}} + \Delta_{\text{He}})}$$

Desintegración β^-:

Transformación de uno de los neutrones del núcleo en un protón, mediante la emisión de una partícula β^- (electrón).

$${}^{A}_{Z}\text{X} \rightarrow {}^{-0}_{-1}\beta^- + {}^{A}_{Z+1}\text{Y}^+ + {}^{0}_{0}\bar{\nu} + \text{E}$$

${}^{0}_{0}\bar{\nu}$ = antineutrino

$$\boxed{E = \Delta_{\text{X}} - \Delta_{\text{Y}}}$$

© ITES-Paraninfo

Desintegración β^+:

Transformación de uno de los protones del núcleo en un neutrón, mediante la emisión de una partícula β^+ (positrón).

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{1}\beta^+ + {}^{A}_{Z-1}Y^- + {}^{0}_{0}\nu + E$$

${}^{0}_{0}\nu$ = neutrino

$$\boxed{E = \Delta_X - (\Delta_Y + 2\Delta_{e^-})}$$

Captura electrónica (captura K):

Transformación de uno de los protones del núcleo en un neutrón, por captación de uno de los electrones del átomo, normalmente de los más cercanos (1s, capa K).

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + {}^{0}_{0}\nu + E$$

$$\boxed{E = \Delta_X - \Delta_Y}$$

Radiación γ:

Disminución de la energía de un núcleo excitado X*, con emisión de una radiación γ de energía E:

$$^{A}_{Z}X^* \rightarrow {}^{A}_{Z}X + E$$

$E = h \cdot v$ $\qquad$ v = frecuencia de la radiación emitida

Fisión nuclear:

Proceso en el que un núcleo se rompe (se fisiona) para dar lugar a otros núcleos.

Fusión nuclear:

Proceso en el que dos núcleos se unen (se fusionan) para dar lugar a uno nuevo.

Notación de un proceso de bombardeo nuclear:

En primer lugar se escribe el símbolo del núclido X que sufre el bombardeo, a continuación, entre paréntesis, el símbolo de la partícula o núclido con la que se va a bombardear X, y, separado por una coma, el símbolo de la partícula resultante del proceso.

Ejemplo: $\quad {}^{24}_{12}Mg(\alpha, n)$ significa: $\quad {}^{24}_{12}Mg + {}^{4}_{2}He^{2+} \rightarrow {}^{27}_{14}Si^{+2} + {}^{1}_{0}n$

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 4.1. **a)** ^{23}Na es el isótopo estable del sodio. Determine su razón neutrón/protón y compárela con las de los isótopos radiactivos ^{24}Na y ^{22}Na. Plantee una ecuación de desintegración nuclear predecible para cada uno de dichos isótopos.

b) Sabiendo que los núcleos son aproximadamente esféricos y que su radio en centímetros viene dado por $r = 1{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$, determine la densidad del núcleo de ${}^{16}_{8}O$ sabiendo que su exceso másico es $-4{,}737$ MeV.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a) ${}^{23}_{11}Na$ N/Z = 12/11 = 1,09

${}^{24}_{11}Na$ N/Z = 13/11 = 1,18 Exceso de neutrones: Emisión β^-

${}^{22}_{11}Na$ N/Z = 11/11 = 1,00 Exceso de protones: Emisión β^+ o CE (captura K)

$$ {}^{24}_{11}Na \rightarrow {}^{24}_{12}Mg^+ + {}^{0}_{-1}e^- + \bar{\nu} $$

$$ {}^{24}_{11}Na \rightarrow {}^{22}_{10}Ne^- + {}^{0}_{1}e^+ + \nu \quad \text{o} \quad {}^{22}_{11}Na(CE) \rightarrow {}^{22}_{10}Ne $$

b)

$$ V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 = 4/3 \cdot \pi \cdot (1{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot 16^{1/3})^3 \text{ cm}^3 = 1{,}47 \cdot 10^{-37} \text{ cm}^3 $$

$$ m = [16 - (4{,}737/931{,}5)]\text{u.m.a.} \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{ g/u.m.a.} = 26{,}55 \cdot 10^{-24} \text{ g} $$

$$ \text{Densidad} = m/V = 1{,}80 \cdot 10^{14} \text{ g/cm}^3 $$

▶ 4.2. **a)** La desintegración β^+ del ${}^{110}In$ ($\Delta = -86{,}409$ MeV) produce un isótopo X ($\Delta = -90{,}349$ MeV). Determine:

1. La energía máxima de las partículas emitidas.
2. La masa en u.m.a. de X y su energía de enlace por nucleón.

b) Escriba las reacciones nucleares correspondientes a los siguientes procesos:

1. Bombardeo de ${}^{116}Cd$ con un núcleo de ${}^{2}H$ (deuterón) del que resulta la emisión de dos neutrones.
2. Captura *K* de un electrón por el ${}^{7}_{4}Be$.
3. Emisión de un positrón por el ${}^{120}_{51}Sb$.
4. Reacción de bombardeo (*n*, *p*) sobre ${}^{35}_{17}Cl$.

RESOLUCIÓN

a) ${}^{110}_{49}In \rightarrow {}^{110}_{48}Cd^- + {}^{0}_{1}\beta^+ + {}^{0}_{0}\nu$ (X ha de ser el Cd)

1. $E = \Delta_{In} - (\Delta_{Cd} + 2\Delta_e) = -86{,}409 - (-90{,}349 + 2 \cdot 0{,}0005486 \cdot 931{,}5) = 2{,}918$ MeV
2. $M_{Cd} = 110 + \Delta_{Cd}/931{,}5 = 109{,}9$

$$ \bar{B} = \frac{[48(1{,}007276 + 0{,}0005486) + 62(1{,}008665)] - 109{,}9 \cdot 931{,}5}{110} = 8{,}58 \text{ MeV} $$

b)

1. ${}^{116}_{48}Cd + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{116}_{49}In + 2\ {}^{1}_{0}n$
2. ${}^{7}_{4}Be(+e_K) \rightarrow {}^{7}_{3}Li$
3. ${}^{120}_{51}Sb \rightarrow {}^{120}_{50}Sn + {}^{0}_{1}\beta^+ + {}^{0}_{0}\nu$
4. ${}^{35}_{17}Cl + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{35}_{16}S + {}^{1}_{1}p$

▶ 4.3. El K constituye el 0,35% de la masa de un adulto. El K natural tiene un 0,012% de ${}^{40}K$, que es un emisor β^- ($t_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^{10}$ años). ¿Cuál será la actividad (desintegraciones/s) del ${}^{40}K$ en el cuerpo de un hombre de 80 kg?

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

Actividad (velocidad de desintegración) = $v = k \cdot X$.

k = Constante desintegración = $0{,}693/t_{1/2} = 0{,}693/(4{,}5 \cdot 10^{10} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600) = 4{,}88 \cdot 10^{-19}\ s^{-1}$.

X = Cantidad de isótopo desintegrable (n.º de partículas ≡ n.º desintegraciones).

$X = 80\,000 \cdot (0{,}35/100) \cdot (0{,}012/100) \cdot (1/40) \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} = 5{,}06 \cdot 10^{20}$ átomos de ^{40}K.

v = 247 desintegr/s.

▶ 4.4. **a)** Una muestra orgánica tiene una antigüedad de 100 000 años. ¿Cuál será su actividad actual en desintegraciones/hora · g C a consecuencia de la desintegración β^- del ^{14}C? ¿Cómo sería dicha actividad hace 20 000 años?

b) Sabiendo que al bombardear el ^{235}U ($Z = 92$) se producen los isótopos 90 y 144 de dos elementos alcalinos, escriba la ecuación nuclear completa.

Datos: $t_{1/2}$ ^{14}C = 5730 años Actividad de un organismo vivo = 915 desint./h · g

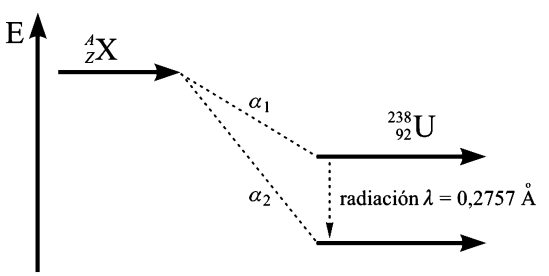
RESOLUCIÓN

a) Actividad actual: $\ln(915/V) = (0{,}693/5730) \cdot 10^5 \Rightarrow V = 5{,}11 \cdot 10^{-3}$ desint./h · g

Actividad hace 20 000 años: $\ln(915/V) = (0{,}693/5730) \cdot (10^5 - 2 \cdot 10^4) \Rightarrow V = 57{,}47 \cdot 10^{-3}$ desint./h · g.

b) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{144}_{55}Cs + ^{90}_{37}Rb + 2\ ^{1}_{0}n$

▶ 4.5. Para el siguiente diagrama de energía:



determine:

a) Ecuación nuclear real del proceso representado.

b) Valores de las energías cinéticas de α_1 y α_2 (en MeV).

c) Masa (en kg) de las partículas α.

d) Velocidad de las partículas α_2 (en m/s) y longitud de onda de DeBroglie, λ_2(en m), asociada a dichas partículas.

Datos: Δ, en MeV: $^{4}_{2}He$ = 2,425; $^{238}_{92}U$ = 47,307; X = 54,715

$h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J · s $c = 2{,}998 \cdot 10^{8}$ m/s 1 Å = 10^{-10} m 1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J

1 u.m.a. = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg ≡ 931,5 MeV m_e = 0,0005486 u.m.a.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a) ${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{238}_{92}U^{2-} + {}^{4}_{2}He^{2+}$ $\quad A = 242 \quad Z = 94(Pu) \quad {}^{A}_{Z}X \equiv {}^{242}_{94}Pu$

b) Energía máxima: $\alpha_2 = 54{,}715 - (2{,}425 + 47{,}307) = 4{,}983$ MeV

$$\alpha_1 = \alpha_2 - h \cdot (c/\lambda) = 4{,}983 - [(6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}/0{,}2757 \cdot 10^{-10}) (1/1{,}602 \cdot 10^{-19}) \cdot 10^{-6}] = 4{,}938 \text{ MeV}$$

c) $M_{He} = A + \Delta_{He}/931{,}5 = 4{,}0026$ u.m.a. $\quad M_{He^{2+}} = 4{,}0026 - 2 \cdot 0{,}0005486 = 4{,}0015$ u.m.a.

$$M_{He^{2+}} = 4{,}0015 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27} = 6{,}64 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

d) $\alpha_2 = 4{,}983 \cdot 10^{6} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19} = 7{,}983 \cdot 10^{-13}$ J $\quad \alpha_2 =$ energía cinética $= 1/2 \cdot M_{He^{2+}} \cdot v^2$

$$v = (2 \cdot 7{,}983 \cdot 10^{-13}/6{,}64 \cdot 10^{-27})^{1/2} = 1{,}55 \cdot 10^{7} \text{ m/s}$$

$$\lambda \text{ de DeBroglie} = \lambda = h/M_{He^{2+}} \cdot v = 6{,}63 \cdot 10^{-34}/6{,}64 \cdot 10^{-27} \cdot 1{,}55 \cdot 10^{7} = 0{,}6437 \cdot 10^{-14} \text{ m}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 4.1. Si se conocen los excesos másicos de los siguientes átomos neutros (MeV):

$${}^{56}Fe = -60{,}604 \qquad {}^{13}C = 3{,}125 \qquad {}^{240}Pu = 50{,}123$$

calcule la masa (u.m.a.) de:

a) ${}^{56}_{26}Fe$

b) ${}^{13}_{6}C^{+}$

c) ${}^{240}_{94}Pu^{=}$

▶ 4.2. Calcule la energía de enlace por nucleón para los isótopos:

a) ${}^{137}_{56}Ba$ cuya masa es de 136,9056 u.m.a.

b) ${}^{40}_{18}Ar$ cuyo exceso másico es de $-35{,}043$ MeV.

▶ 4.3. Complete las siguientes ecuaciones:

a) ${}^{4}_{2}He^{2+} + \cdots \rightarrow {}^{30}_{14}Si^{+} + {}^{1}_{1}H^{+}$

b) ${}^{31}_{15}P\ (n, \gamma)$

c) ${}^{24}_{12}Mg\ (\alpha, n)$

d) ${}^{238}_{92}U\ (-, \alpha)$

© ITES-Paraninfo

▶ 4.4. Complete el siguiente cuadro, en el que las masas están expresadas en u.m.a. y las energías en MeV:

Reactivos				Productos		Radiaciones	
Símbolo	**Masa**	**Símbolo**	**Masa**	**Símbolo**	**Masa**	**Símbolo**	**Energía**
	86,90918	—	—	$^{87}_{38}Sr^{+}$	86,90834	β^{-}	0,273
$4\ ^{1}_{1}H^{+}$	1,0072765	—	—	α	4,0015028		
$^{14}_{7}N_{7}$	14,003074	$^{1}_{0}n$	1,008665	$^{14}_{6}C^{-}$			0,1565
$^{226}_{88}Ra$	225,9771	—	—			α	3,9123

▶ 4.5. En una tabla de núclidos se encuentran los siguientes datos:

X	37	85	72,17%	—	—	−82,159
X	37	87	27,83%	$4{,}8 \cdot 10^{10}$	β^{-}	−84,596
Y	38	87	7,0%	—	—	−84,869

Determine:

a) De qué elementos se trata.

b) Masa (u.m.a.) de cada uno.

c) Peso atómico de X (a partir de la abundancia de sus isótopos).

d) Energía de enlace por nucleón en ^{87}X.

e) Máxima energía de las radiaciones emitidas por X.

f) Número de desintegraciones por minuto y por mol de X (supuesta la concentración isotópica indicada en la tabla).

▶ 4.6. Se espera obtener energía eléctrica mediante procesos de fusión nuclear. En una reacción representativa, los reactivos serían deuterio (^{2}H) y tritio (^{3}H), de modo que su fusión formaría helio y se liberaría un neutrón. Se pide:

a) Determine la energía de enlace por nucleón en deuterio, y ^{4}He.

b) Escriba la reacción nuclear.

c) ¿Cuánto tardaría en reducirse la actividad de los neutrones formados a la millonésima parte de la inicial?

© ITES-Paraninfo

d) Calcule el calor de reacción.

e) Cantidad de reactivos necesaria para una producción de energía eléctrica de 300 Mw, supuesto que la eficacia de la instalación (porcentaje de energía nuclear transformada en energía eléctrica) fuese del 30% (300 Mw = $1{,}08 \cdot 10^9$ kJ/h).

f) Si se produjese esa energía quemando carbono y la eficacia fuese del 40%, ¿cuál sería la cantidad de carbono necesaria?

Datos:

Elem.	Z	A	Abund. o $t_{1/2}$	Desint.	Δ(MeV)	Elem.	Z	A	Abund. o $t_{1/2}$	Desint.	Δ(MeV)
e	−1	0			0,511	H	1	3	12,33 años	β^-	14,950
p	1	1			6,778	He	2	3	0,00014%		14,391
n	0	1	10,6 min	β^-	8,071	He	2	4	99,99986%		2,425
H	1	1	99,985%		7,289	He	2	6	0,808 s	β^-	17,597
H	1	2	0,0148%		13,136	He	2	8	0,122 s	β^-	31,609

$\Delta H_f^o[CO_2(g)] = -393{,}51$ kJ/mol 1 MeV/átomo = $9{,}65 \cdot 10^7$ kJ/mol 1 u.m.a. = 931,5 MeV

▶ 4.7. Complete el siguiente cuadro que se refiere a datos sobre algunos de los isótopos de un mismo elemento X, y determine su peso atómico exacto (4 decimales):

70		—	−61,740			
	40	0,87		73,9225		—
	42	9,0	−75,259			—
		7,6	−74,606	76,9199		—
		23,5	−77,032		8,72	—
		49,8	−77,761	79,9165	8,71	—
82		9,23			8,69	—
		—		85,9239	8,59	

Nota: Téngase en cuenta la curva de estabilidad nuclear (Z/N), para el tipo de desintegración previsible.

Datos: n = 1,008665 u.m.a.; $(p + e)$ = 1,007825 u.m.a.; 1 u.m.a. = 931,5 Mev.

© ITES-Paraninfo

▶ 4.8. Basándose en los datos siguientes (*):

Z	Núcl. Elem.	A	Abundancia o $t_{1/2}$	Desintegr.	Δ (MeV)
20	Ca	43	0,135%		−38,405
21	Sc	43	3,89 h	β^+(CE)	−36,185
22	Ti	41	80 ms	β^+	−15,78
		43	0,49 s	β^+	−29,324
		49	5,4%		−48,559
		53	33 s	β^-	−46,84
23	V	44	0,09 s	β^+	−23,85
		49	330 d	CE	−47,957
		50	0,250%		−49,219
		51	99,750%		−52,199
		52	3,76 min	β^-	−51,439
		53	1,6 min	β^-	−51,863
24	Cr	45	0,05 s	β^+	−19,46
		53	9,50%		−55,284

(*) Se necesitan las tablas de propiedades atómicas.

determine:

Para el ^{50}V:

Peso atómico (4 decimales). N.º de protones y neutrones. N.º de electrones. N.os másico y atómico.
Energía de enlace por nucleón.
Energía mínima necesaria para arrancar, de un átomo aislado, un protón. Ídem, un electrón.
Energía mínima necesaria para incorporar, a un átomo aislado, un electrón.

Para el V natural:

Peso atómico (4 decimales). N.º atómico.

Para los isótopos ^{43}Ti y ^{53}Ti:

Reacciones nucleares que los transforman en productos estables.

Partiendo de una muestra pura de 1 g de ^{49}V, determine:

Reacción nuclear que tiene lugar y máxima energía de las radiaciones emitidas.
Composición (% p/p) al cabo de 30 días.

▶ 4.9. A partir de los datos de la siguiente tabla:

Z	Núcl. Elem.	A	Abundancia o $t_{1/2}$	Desintegr.	Δ (MeV)
0	n	1	10,6 min	β^-	8,071
1	p	1			6,778
5	B	8	0,769 s	β^+	22,922
		10	19,8%		12,052
		11	80,2%		8,668
		12	20,4 ms	β^-	13,370
		13	17,4 ms	β^-	16,562
		14	16 ms	β^-	23,657

© ITES-Paraninfo

Z	Núcl. Elem.	A	Abundancia o $t_{1/2}$	Desintegr.	Δ (MeV)
6	C	9	0,1265 s	β^+	28,912
		10	19,2 s	β^+	15,703
		11	20,38 min	β^+, CE	10,650
		12	98,89%		0
		13	1,11%		3,125
		14	5730 años	β^-	3,020

determine:

a) Energía desprendida en la formación de un átomo de ^{11}B a partir de sus partículas constituyentes.

b) Peso atómico del boro (con cuatro decimales).

c) Masa de un mol de ^{11}B.

d) Ecuación química que representa el proceso de desintegración de ^{10}C.

e) Constante de desintegración del ^{14}C.

f) Si en un fósil se encuentra que su proporción en ^{14}C se ha reducido al 40% de la que tienen los seres vivos, ¿cuál es su edad?

▶ 4.10. **a)** Sabiendo que en la fusión de núcleos de deuterio, ^{2}H, también llamada reacción D + D, se liberan 3,27 MeV por fusión, calcule el poder calorífico (PC) del agua de mar (kJ/kg) basado en la reacción anterior y sabiendo que en el agua existe un átomo de deuterio por cada 13 500 átomos de hidrógeno.

b) Sabiendo que una fisión posible del $^{235}_{92}U$ produce los isótopos $^{146}_{57}La$ y $^{87}_{35}Br$ y se libera una energía de 168,444 MeV, escriba la ecuación nuclear y calcule el exceso másico Δ del isótopo del Br producido en la reacción.

Datos: 1 MeV = $1{,}602 \cdot 10^{-16}$ kJ Δ (MeV): ^{235}U = 40,916; ^{146}La = −69,46; ^{1}n = 8,071

▶ 4.11. A partir de los datos de la siguiente tabla, determine:

Z	Núcl. Elem.	A	Abundancia o $t_{1/2}$	Desintegr.	Δ (MeV)
14	Si	25	0,22 s	β^+	3,824
		28	92,23%		−21,491
		29	4,67%		−21,894
		30	3,10%		−24,432
15	P	28	270 ms	β^+	−7,160
		31	100%		−24,440
		32	14,28 d	β^-	−24,305
16	S	29	0,19 s		−3,16
		30	1,2 s		−14,062
		31	2,6 s		−19,044
		32	95,02%		−26,015
		33	0,75%		−26,586
		34	4,21%		−29,931
		35	87,4 d		−28,846

© ITES-Paraninfo

a) Energía de enlace por nucleón en ^{28}Si.

b) Masa de un mol de silicio (con cuatro cifras decimales).

c) Masa de un mol de átomos de P.

d) Ecuación nuclear que describe la desintegración de ^{32}P.

e) Tiempo que tarda en reducirse a la décima parte la actividad de una muestra que contiene ^{32}P.

f) Rango de energías de las partículas emitidas por ^{32}P.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 4.1

a) 55,93494 u.m.a. **b)** 13,0028 u.m.a. **c)** 240,0551 u.m.a.

RESOLUCIÓN 4.2

a) 8,393 MeV **b)** 8,595 MeV

RESOLUCIÓN 4.3

a) $^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He^{2+} \rightarrow ^{30}_{14}Si^{+} + ^{1}_{1}H^{+}$

b) $^{31}_{15}P + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{32}_{15}P + \gamma$

c) $^{24}_{12}Mg + ^{4}_{2}He^{2+} \rightarrow ^{27}_{14}Si^{+2} + ^{1}_{0}n$

d) $^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th^{=} + ^{4}_{2}He^{2+}$

RESOLUCIÓN 4.4

Reactivos				Productos		Radiaciones	
Símbolo	**Masa**	**Símbolo**	**Masa**	**Símbolo**	**Masa**	**Símbolo**	**Energía**
$^{87}_{37}$**Rb**	86,90918	—	—	$^{87}_{38}Sr^{+}$	**86,90834**	β^{-}	0,273
4 $^{1}_{1}H^{+}$	1,0072765	—	—	α	4,0015028	**2** β^{+}	**24,690**
$^{14}_{7}N_{7}$	14,003074	$^{1}_{0}$**n**	1,008665	$^{14}_{6}C^{-}$	**14,004294**	^{1}**H**$^{+}$	0,1565
$^{226}_{88}Ra$	225,9771	—	—	$^{222}_{86}$**Rn**$^{=}$	**221,9714**	α	3,9123

RESOLUCIÓN 4.5

a) X: Rb Y: Sr

b) ^{85}X: 84,9118 u.m.a. ^{87}X: 86,9092 u.m.a. ^{87}Y: 86,9089 u.m.a.

c) p-at de X: 85,4677 u.m.a.

d) $\bar{B}$ en ^{87}X: 8,711 MeV

e) 0,273 MeV

f) $4{,}6 \cdot 10^{6}$

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 4.6

a) ^{2}H 1,112 MeV ^{4}He 7,079 MeV

b) $^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$

c) 3,52 horas

d) $1{,}7 \cdot 10^{9}$ kJ/mol (17,59 MeV/átomo = 17,59 MeV/fusión)

e) ^{2}H: 0,00427 kg/h ^{3}H: 0,0064 kg/h

f) 82 338 kg/h

RESOLUCIÓN 4.7

34	70	**36**	—	−61,740	**69,9337**	**8,57**	β^{+} **o CE**
34	**74**	40	0,87	**−72,191**	73,9225	**8,69**	—
34	**76**	42	9,0	−75,259	**75,9192**	**8,71**	—
34	**77**	**43**	7,6	−74,606	76,9199	**8,69**	—
34	**78**	**44**	23,5	−77,032	**77,9173**	8,72	—
34	**80**	**46**	49,8	−77,761	79,9165	8,71	—
34	82	**48**	9,23	**−77,314**	**81,9170**	8,69	—
34	**86**	**52**	—	**−70,887**	85,9239	8,59	β^{-}

Peso atómico exacto (4 decimales) de X: **78,9917 u.m.a.**

RESOLUCIÓN 4.8

Para el ^{50}V:

Peso atómico (4 decimales): 49,9472 u.m.a. N.º de protones: 23. N.º de neutrones: 27.
N.º de electrones: 23. N.º másico: 50. N.º atómico: 23.
Energía de enlace/nucleón: 8,696 MeV.
Energía mínima necesaria para arrancar, de un átomo aislado, un protón: 7,9486 MeV.
Ídem, un electrón: 649 kJ/mol.
Energía mínima necesaria para incorporar, a un átomo aislado, un electrón: −50,7 kJ/mol.

Para el V natural:

Peso atómico (4 decimales): 50,9415. N.º atómico: 23.
Para los isótopos ^{43}Ti y ^{53}Ti:

$$^{43}Ti: \; ^{43}_{22}Ti \rightarrow ^{43}_{21}Sc^{-} + ^{0}_{1}\beta^{+} + ^{0}_{0}\nu$$

$$^{43}_{21}Sc^{-} \rightarrow ^{43}_{20}Ca^{=} + ^{0}_{1}\beta^{+} + ^{0}_{0}\nu \text{ o } ^{43}_{21}Sc^{-} + ^{0}_{-1}e^{-} \rightarrow ^{43}_{20}Ca^{-}$$

$$^{53}Ti: \; ^{53}_{22}Ti \rightarrow ^{53}_{23}V^{+} + ^{0}_{-1}\beta^{-} + ^{0}_{0}\nu$$

$$^{53}_{23}V^{+} \rightarrow ^{53}_{24}Cr^{2+} + ^{0}_{-1}\beta^{-} + ^{0}_{0}\nu$$

© ITES-Paraninfo

Partiendo de una muestra pura de 1 g de ^{49}V:

$$^{49}_{23}V + {}^{0}_{-1}e^{-} \rightarrow {}^{49}_{22}Ti \qquad E = 0{,}602 \text{ MeV}$$

93,894% p/p ^{49}V y 6,106% p/p ^{49}Ti.

RESOLUCIÓN 4.9

a) B: 76,203 MeV

b) 10,8118 u.m.a.

c) 11,009 g

d) $^{10}_{6}C \rightarrow {}^{10}_{5}B^{-} + {}^{0}_{1}e^{+} + {}^{0}_{0}\nu$

e) $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ años^{-1}

f) 7576,26 años

RESOLUCIÓN 4.10

a) PC: $1000/18 \cdot 2 \cdot 1/13\,500 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 1/2 \cdot 3{,}27 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-16} = 1\,298\,209$ kJ/kg

b) Ecuación: $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{146}_{57}La + {}^{87}_{35}Br + 3\,{}^{1}_{0}n$ $\qquad \Delta(^{87}Br)$: $-74{,}21$ MeV

RESOLUCIÓN 4.11

a) 8,445 MeV

b) 28,0856 g

c) 30,9738 g

d) $^{32}_{15}P \rightarrow {}^{32}_{16}S^{+} + {}^{0}_{-1}e^{-} + {}^{0}_{0}\bar{\nu}$

e) 47,45 días

f) $0 \div 1{,}71$ MeV/desintegración

© ITES-Paraninfo

5

En este capítulo...

5.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Equilibrio líquido-vapor

© ITES-Paraninfo

5.1. Definiciones, conceptos previos y notación

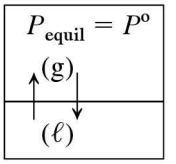
Presión de vapor de un líquido puro (P^o):

Presión que ejercen las moléculas evaporadas de un líquido, cuando se alcanza el equilibrio entre el líquido y su vapor. Para un líquido dado, a cada temperatura le corresponderá una presión de vapor. La presión de vapor es función (creciente) de la temperatura.

$$A(l) \rightleftarrows A(g) \qquad K_{equilibrio} = P^o$$

Para obtener los valores de las presiones de vapor de un líquido dado se puede hacer uso de las tablas de presiones de vapor de las distintas sustancias o bien de algunas ecuaciones, como por ejemplo la **ecuación de Antoine**:

$$\ln P^o = A + \frac{B}{t + C}$$



P^o = presión de vapor (mm Hg)

t = temperatura (°C)

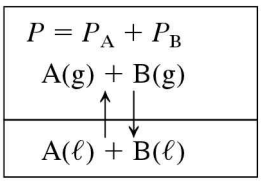
A, B y C = constantes características de cada compuesto

Compuesto	A	B	C
Agua	18,34	−3842,22	228,0
Metanol	18,57	−3632,4	239,2
Benceno	15,90	−2788,94	229,8

Equilibrios líquido-vapor para disoluciones ideales de líquidos puros. Ley de Raoult:

Disoluciones ideales son aquellas que cumplen la ley de Raoult, que dice: «la presión parcial (en la fase gas) de cada uno de los componentes de la disolución es directamente proporcional a su fracción molar en la fase líquida y a su presión de vapor a la temperatura de equilibrio».

$$P_A = x_A \cdot P_A^o \qquad P_B = x_B \cdot P_B^o$$



Solubilidad de gases en líquidos. Ley de Henry:

Por regla general, los gases son muy poco solubles en los líquidos. No obstante, cuando un gas se disuelve en un líquido, se cumple la ley de Henry, que normalmente se simplifica de la siguiente forma:

$$P_g = H \cdot x_g \qquad \text{o bien:} \qquad P_g = H \cdot (n_g/n_D)$$

© ITES-Paraninfo

donde:

P_g = presión parcial (en el equilibrio) del gas que se disuelve.
x_g = fracción molar del gas disuelto = $n_G/(n_G + n_D) \approx n_g/n_D$ ($n_D \gg n_G$).
n_G = moles de gas disuelto.
n_D = moles de disolvente $\approx n_D + n_G$.
H = constante de Henry (en mol disolvente · atm gas soluble/mol gas disuelto).

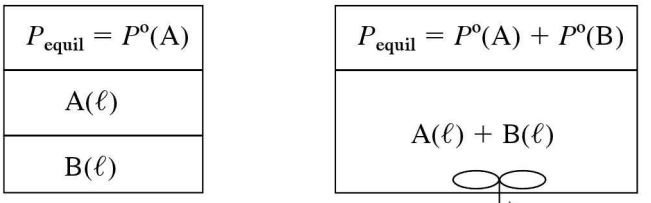
En la siguiente tabla se dan los valores de la constante de Henry para varios gases, a diferentes temperaturas, en dos disoventes: agua y metanol.

Líquido disolvente	Gas					
	CO_2		SH_2		N_2	
	20 °C	60 °C	20 °C	60 °C	20 °C	60 °C
Agua	1428,57	3333,33	500,00	1000,00	7142,85	11 111,11
Metanol	156,25	446,42	24,90	79,11	4201,68	—

Equilibrios líquido-vapor para disoluciones de líquidos inmiscibles:

Una mezcla de dos líquidos inmiscibles y **sin agitación** se comporta como si sólo hubiera un líquido puro; es decir, la presión en la fase gas será la presión de vapor del líquido de menor densidad (el líquido menos denso flota sobre el más denso).

Una mezcla de dos líquidos inmiscibles **con agitación** se comporta como si hubiera dos líquidos puros sin interferencia alguna entre ellos; es decir, la presión en la fase gas será la suma de las presiones de vapor de ambos líquidos.



Sin agitación.
A menos denso que B.

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 5.1. Se estudian diferentes equilibrios líquido-vapor a 20 °C (cada caso es independiente de los demás). En todos los casos el volumen ocupado por el líquido es igual al volumen ocupado por el gas; además, se suponen siempre condiciones de equilibrio y comportamiento ideal.

© ITES-Paraninfo

Caso 1. Líquido: 2300 gramos de agua pura. Se pide: gramos de agua en la fase vapor.

Caso 2. Líquido: SO_2 disuelto en 2 litros de agua. Gas: SO_2 + 0,1 mol de nitrógeno. Presión total: 2 atmósferas. Se pide: moles de SO_2 disueltos.

Caso 3. Líquido: agua + etanol 50% p/p. Se pide: composición del vapor (% p/p).

Caso 4. Líquido: agua + benceno (inmiscibles, agitados) 50% p/p. Se pide: composición del vapor (% p/p).

Caso 5. Líquido: agua + benceno (en reposo) 50% p/p. Se pide: presión del sistema.

Datos:	Agua	Etanol	Benceno
Densidad g/mL	0,99820	0,78934	0,87935
Presión vapor mmHg	17,5	42,9	77,2

Constante de Henry H_{SO_2/H_2O} = 33 atm · mol H_2O/mol SO_2

RESOLUCIÓN

Caso 1. $m = n \cdot PM$ $\quad n = P \cdot V/R \cdot T$ $\quad V = 2{,}3\ kg/\rho$ $\quad PM = 18\ g/mol$
$T = 20\,°C = 293\ K$ $\quad P^o_{H_2O} = 17{,}5\ mmHg$ $\quad \rho = 0{,}99820\ kg/L$
$m = 0{,}03975\ g$

Caso 2. $n_{SO_2} = P_{SO_2} \cdot n_{H_2O}/H$ $\quad P_{SO_2} = P_T - P_{N_2} - P^o_{H_2O}$
$P_{N_2} = n_{N_2} \cdot R \cdot T/V$ $\quad n_{N_2} = 0{,}1\ mol$ $\quad P_{N_2} = 1{,}2\ atm$
$T = 293\ K$ $\quad \rho_{H_2O} = 0{,}9982$ $\quad V = 2\ L$ $\quad n_{H_2O} = V \cdot \rho/PM$
$n_{H_2O} = 110{,}91\ mol$ $\quad P_{N_2} = 1{,}2\ atm$ $\quad P_{SO_2} = 0{,}777\ atm$ $\quad n_{SO_2} = 2{,}61$

Caso 3. $P_T = x \cdot P^o_{H_2O} + (1 - x) \cdot P^o_{Et}$ $\quad y = x \cdot P^o_{H_2O}/P_T$ $\quad x$ = fracción molar de H_2O en el líquido
$T = 293\ K$ $\quad P^o_{Et} = 42{,}9\ mmHg$ $\quad$ 50% p/p $\Rightarrow$ $x = 0{,}71675$ $\quad P_T = 24{,}7\ mmHg$
$y = 0{,}51$ $\Rightarrow$ 28,9% p/p

Caso 4. $P_T = P^o_{H_2O} + P^o_{Benc}$ $\quad y = P^o_{H_2O}/P_T$
$T = 293\ K$ $\quad P^o_{Benc} = 77{,}2\ mmHg$ $\quad P_T = 94{,}7\ mmHg$ $\quad y = 0{,}185$ $\Rightarrow$ 4,97% p/p H_2O

Caso 5. El menos denso: Benceno $\Rightarrow$ $P_T = P^o_{Benceno}$; $\quad T = 293\ K$ $\quad P_T = 0{,}1016\ atm$

▶ 5.2. Se conocen los siguientes datos de tres sustancias A, B y C:

Sustancia	PM g/mol	ρ g/cm^3	P^o (atm) a 25 °C
A	20	1	0,6
B	40	1,25	0,2
C	50	2	0

a) Si en un recipiente se introduce 1 mol de A, determine:

1. Presión y cantidad de vapor, a 25 °C, cuando el volumen del recipiente es

1.a) 1 L

1.b) 400 L

b) Si se forma, a 25 °C, una solución ideal, con un mol de A y un mol de C, calcule:

1. Presión de vapor de la solución.

2. Cantidad y composición del vapor en un recipiente de 1 L.

© ITES-Paraninfo

c) Si se forma, a 25 °C, una solución ideal, con un mol de A y un mol de B, calcule:

1. Presión de vapor de la solución.

2. Cantidad y composición del vapor en un recipiente de:

2.a) 1 L

2.b) 400 L

3. Cuando, estando todo en forma líquida, se forma la primera burbuja de vapor, determine:

3.a) La composición de ésta.

3.b) El volumen del recipiente.

3.c) La presión en el recipiente.

4. Cuando, estando todo en forma de vapor, se forma la primera gota de líquido, determine:

4.a) La composición de ésta.

4.b) El volumen del recipiente.

4.c) La presión en el recipiente.

5. Repita el apartado 3 en el supuesto de que A y B fuesen inmisicibles (mezcla agitada).

6. Repita el apartado 4 en el supuesto de que A y B fuesen inmisicibles.

RESOLUCIÓN

a) **1.a)** $P = 0{,}6$ atm $= P^o_A$ $\quad n = 0{,}0246$ mol $= pV/RT$

1.b) $P = 0{,}061$ atm $= nRT/V$ $\quad n = 1$ mol

b) **1.** $0{,}3$ atm $= x_A \cdot P^o_A$

2. $0{,}0123$ mol $= PV/RT$ $\quad$ % v/v (A) = 100%

c) **1.** $0{,}4$ atm $= x_A \cdot P^o_A + x_B \cdot P^o_B$

2.a) $0{,}0164$ mol $= PV/RT$ $\quad P = P_A + P_B = 0{,}5 \cdot 0{,}6 + 0{,}5 \cdot 0{,}2 = 0{,}4$
% v/v (A) = 75% $= 100 \cdot P_A/(P_A + P_B)$

2.b) 2 mol $\quad$ % v/v (A) = 50%

3.a) % v/v (A) = 75%

3.b) $V = 0{,}052$ L (a partir de las densidades)

3.c) $P = 0{,}4$ atm

4.a) % molar (A) = 25%

4.b) $V = 162{,}9$ L

4.c) $P = 0{,}3$ atm
Como todo está en forma de vapor: $n_A = n_B = 1$; $y_A = y_B = 0{,}5 \Rightarrow P_A = P_B$
Como existe equilibrio: $P_A = x_A \cdot P^o$; $P_B = x_B \cdot P^o_B = (1 - x_B) \cdot P^o_A \Rightarrow x_A = 0{,}25$

5.a) % v/v (A) = 75%

5.b) $V = 0{,}052$ L (a partir de las densidades)

5.c) $P = 0{,}8$ atm
Estará todo en forma líquida a presiones altas. Si la presión se va disminuyendo llegará un momento en que se forme la primera burbuja de vapor: eso sucederá cuando la presión disminuya hasta 0,8 atm ($P^o_B + P^o_A$).

6.a) % molar (A) = 0%

6.b) $V = 122{,}2$ L

© ITES-Paraninfo

6.c) $P = 0{,}4$ atm
Estará todo en forma de vapor a presiones muy bajas. Si se va aumentando la presión llegará un momento en que se forme la primera gota de líquido: eso sucederá cuando se alcance la presión de vapor de alguno de los componentes (del que la tenga más baja, es decir, del menos volátil) que será el único que condensará. Condensará entonces el componente B (0% de A) cuando $P_B = 0{,}2$ atm.

Como en ese momento hay en forma de vapor 1 mol de A y un mol de B $\Rightarrow$

$$P_A = P_B = 0{,}2 \text{ atm} \qquad P = P_A + P_B = 0{,}4 \text{ atm}$$

▶ 5.3. **a)** Un recipiente de 10 litros está abierto a 1 atmósfera y 32 °C. Se cierra y luego se introducen 0,2 moles de CO_2 y 4 litros de agua líquida, alcanzándose **exclusivamente** el equilibrio líquido-vapor para el agua. Calcule la presión (atm) después del equilibrio.

Luego se agita y se alcanza además el equilibrio líquido-gas para el CO_2-agua. Calcule la presión [atm] después del equilibrio.

b) En un recipiente de 20 litros en el que se ha hecho el vacío, se introducen 10 cm^3 de líquido A y 10 cm^3 de líquido B, miscibles en todas proporciones (se desprecia el volumen ocupado por los líquidos). Calcule la presión final [atm] después de alcanzar el equilibrio líquido-vapor. Importante: Nótese que la concentración del líquido en el equilibrio es distinta de la inicial.

Datos: $\rho(H_2O) = 994{,}5$ g/L $\quad P^o(H_2O, 32\,°C) = 38$ mmHg

$H_{CO_2/H_2O} = 2000$ atm · mol H_2O/mol CO_2

$T = 27$ °C

	P^o (mmHg)	ρ (g/cm^3)	PM (g/mol)
A	190	0,8	40
B	456	0,9	60

RESOLUCIÓN

a) $n_{aire} = PV/RT = 1 \cdot 10/0{,}082 \cdot 305 = 0{,}4$ mol $\Rightarrow$ $n_G = 0{,}4 + 0{,}2 = 0{,}6$ mol

$P_T = P_G + P^o_{H_2O}$

$P_G = n_G RT/V_G = 0{,}6 \cdot 0{,}082 \cdot 305/6 = 2{,}5$ atm $\qquad P^o_{H_2O} = 38/760 = 0{,}05$ atm

$P_T = 2{,}5 + 0{,}05 = 2{,}55$ atm

Luego se agita y se alcanza además el equilibrio líquido-gas para el CO_2-agua:

$P_{CO_2} = n_{CO_2g} RT/V_G = n_{CO_2g} \cdot 0{,}082 \cdot 305/6 = 4{,}168\ n_{CO_2g}$

$P_{CO_2} = H_{CO_2/H_2O} n_{CO_2d}/n_{H_2O} = 2000 \cdot n_{CO_2d}/221 = 9{,}05\ n_{CO_2d} \qquad (n_{H_2O} = 4 \cdot 994{,}5/18 = 221)$

$4{,}168\ n_{CO_2g} = 9{,}05\ n_{CO_2d} \qquad n_{CO_2g} + n_{CO_2d} = 0{,}2$ mol $\Rightarrow$ $n_{CO_2g} = 0{,}1369$ mol

$P_T = P_G + P^o_{H_2O}$; $n_G = 0{,}4 + 0{,}1369 = 0{,}5369$ mol;

$P_G = 0{,}5369 \cdot 0{,}082 \cdot 305/6 = 2{,}238$ atm $\qquad P^o_{H_2O} = 38/760 = 0{,}05$ atm

$P_T = 2{,}238 + 0{,}05 = 2{,}288$ atm

b) X = fracción molar de A en el líquido; n_A = mol de A en el vapor; n_B = ídem de B

$P_A = X \cdot P^o_A = 190X/760 = 0{,}25X$; $\quad P_B = (1 - X)P^o_B = 456(1 - X)/760 = 0{,}6 - 0{,}6X$

$P_A = n_A RT/V = n_A \cdot 0{,}082 \cdot 300/20 = 1{,}23 \cdot n_A \quad P_B = n_B RT/V = n_B \cdot 0{,}082 \cdot 300/20 = 1{,}23\ n_B$

© ITES-Paraninfo

$0{,}25X = 1{,}23n_A \quad \Rightarrow \quad n_A = 0{,}2032X$

$0{,}6 - 0{,}6X = 1{,}23n_B \quad \Rightarrow \quad n_B = 0{,}4878 - 0{,}4878X$

Moles iniciales: A = $10 \cdot 0{,}8/40 = 0{,}2$ mol B = $10 \cdot 0{,}9/60 = 0{,}15$ mol

X = mol de A en el líquido/moles totales de líquido = $(0{,}2 - n_A)/(0{,}2 + 0{,}15 - n_A - n_B)$

$X = (0{,}2 - 0{,}2032X)/(0{,}35 - 0{,}2032X - 0{,}4878 + 0{,}4878X)$

$0{,}2846X^2 + 0{,}0654X - 0{,}2 = 0 \quad \Rightarrow \quad X = 0{,}731$

$P_T = P_A + P_B = 0{,}25 \cdot 0{,}731 + 0{,}6 - 0{,}6 \cdot 0{,}731 = 0{,}344$ atm

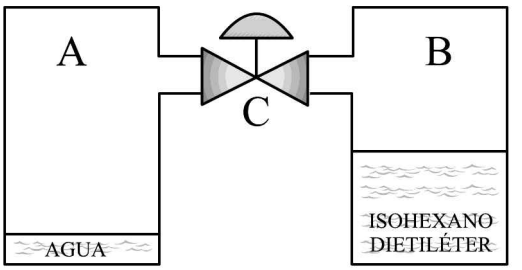
▶ 5.4. En un recipiente A de volumen 10 L, al que previamente se le ha hecho el vacío, se introduce 1 L de agua a 25 °C.

En otro recipiente B de igual volumen se introducen 6 L de una disolución que contiene un 90% p/p de isohexano (C_6H_{14}) y un 10% de dietiléter ($C_4H_{10}O$), líquidos miscibles en esas proporciones, y se cierra a presión atmosférica y 25 °C. Se pide:

a) La presión en el recipiente A y la cantidad (mg) de agua evaporada cuando se alcance el equilibrio líquido-vapor.

b) La presión y la composición del gas (% v/v) en el recipiente B cuando se alcance el equilibrio líquido-vapor.

Tras haberse alcanzado el equilibrio en cada recipiente por separado, se conectan las fases gaseosas de ambos abriendo la válvula C (*véase* el esquema adjunto).



c) ¿Cuál será la presión en los dos recipientes y la composición de los gases (% v/v) inmediatamente después de abrir la válvula, antes de que se alcance el equilibrio?

d) Presión total en la fase gaseosa y composición de los gases (% v) cuando se alcancen los nuevos equilibrios líquido-vapor con la válvula C abierta.

e) En la situación de equilibrio del apartado d), ¿qué cantidad (mg) de dietiléter se habrán disuelto en el agua del recipiente A y qué cantidad (mg) se habrá evaporarado de la disolución B, con respecto a la situación del apartado b)?

Datos: $P^o(H_2O, 25\,°C) = 24$ mmHg P^o(isohexano, 25 °C) = 920 mmHg

P^o(dietiléter, 25 °C) = 1313 mmHg

H(dietiléter en agua, 25 °C) = 57,8 mol agua · atm dietiléter/mol dietiléter.

Nota: Se considera comportamiento ideal de los gases y las disoluciones. Supóngase que las cantidades evaporadas de agua y disolución no afectan al volumen de líquido ni a su composición. El isohexano, el oxígeno y el nitrógeno se suponen insolubles en agua. El agua, oxígeno y nitrógeno se suponen insolubles en la disolución de isohexano-dietiléter.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a) Como el recipiente A se cierra al vacío, la presión, cuando se alcance el equilibrio líquido-vapor, será la presión de vapor del agua a la temperatura de 25 °C.

$$P = P^{o}_{H_2O} = 24 \text{ mmHg} = 0{,}0316 \text{ atm}$$

El agua que se habrá evaporado hasta conseguir esa presión será, aplicando la ley de los gases ideales:

$$n_{H_2O_v} = (P \cdot V)/(R \cdot T) = (0{,}0316 \cdot 9)/(0{,}082 \cdot 298) = 0{,}0116 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O_v} = n_{H_2O_v} \cdot \text{PM} = 0{,}0116 \cdot 18 = 0{,}209 \text{ g} = 209 \text{ mg}$$

b) El recipiente B se cierra a presión atmosférica, por lo que quedará atrapado aire en su interior, de forma que en el instante inicial $P = P_{at} = 1$ atm, cuando sólo hay aire en la fase gaseosa.

$$P_{O_2} = Y_{O_2} \cdot P_T = 0{,}21 \cdot 1 = 0{,}21 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = Y_{O_2} \cdot P_T = 0{,}79 \cdot 1 = 0{,}79 \text{ atm}$$

Cuando se alcance el equilibrio líquido vapor la cantidad de O_2 y N_2 será la misma que al principio, puesto que no se disuelven en la solución; por tanto, sus presiones parciales serán las mismas. Entre la disolución y la cantidad de cada uno de sus componentes que pase a la fase vapor se debe cumplir la ley de Raoult, al establecerse el equilibrio con una disolución ideal de líquidos miscibles. Por tanto, la presión parcial en la fase gaseosa de cada uno de los componentes evaporados de la disolución será:

$$P_{isoH} = X_{IsoH} \cdot P^{o}_{IsoH} = 0{,}8856 \cdot 920 = 814{,}79 \text{ mmHg} = 1{,}072 \text{ atm}$$

$$P_{diet} = X_{Diet} \cdot P^{o}_{Diet} = 0{,}1143 \cdot 1313 = 150{,}15 \text{ mmHg} = 0{,}198 \text{ atm}$$

donde

$$X_{IsoH} = (0{,}90/86)/((0{,}10/74) + (0{,}90/86)) = 0{,}8856 \quad \text{y} \quad X_{Diet} = 1 - X_{IsoH} = 0{,}1144$$

Por tanto, la presión total vendrá dada por la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa:

$$P_T = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{IsoH} + P_{Diet} = 0{,}21 + 0{,}79 + 1{,}072 + 0{,}198 = 2{,}27 \text{ atm}$$

Aplicando la ley de Dalton se calcula la composición a partir de las presiones parciales:

$$X_i = P_i/P_T \qquad O_2 = 9{,}25\% \qquad N_2 = 34{,}81\% \qquad \text{IsoH} = 47{,}24\% \qquad \text{Diet} = 8{,}70\%$$

c) Cuando se unen las fases gaseosas de los dos recipientes, se difunden los gases en todo el volumen. La cantidad total de moles de gas en ese momento será la suma de los moles de gas que había en cada recipiente antes de abrir la válvula.

$$n_{H_2O} = 0{,}0116 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = (P_{N_2} \cdot V_B)/(R \cdot T_B) = (0{,}79 \cdot 4)/(0{,}082 \cdot 298) = 0{,}1293 \text{ mol}$$

Haciendo lo mismo con los demás componentes se tiene:

$$n_{O_2} = 0{,}034 \text{ mol} \qquad n_{IsoH} = 0{,}175 \text{ mol} \qquad n_{Diet} = 0{,}032 \text{ mol}$$

© ITES-Paraninfo

Con lo que los moles totales de gases serán $n_T = \Sigma\, n_i = 0{,}383$ moles, y la composición:

$H_2O = 3{,}03\%$ $\quad O_2 = 8{,}97\%$ $\quad N_2 = 33{,}75\%$ $\quad$ IsoH = 45,81% $\quad$ Diet = 8,44%

$P_T = n_T \cdot R \cdot T/V = 0{,}383 \cdot 0{,}082 \cdot 298/13 = 0{,}72$ atm

d) En la nueva situación de equilibrio se debe cumplir de nuevo la ley de Raoult para los componentes de la disolución y $P_{H_2O} = P^o_{H_2O}$ para el equilibrio del agua. Los moles de O_2 y N_2 seguirán siendo los mismos que al principio, puesto que se supone que tampoco se disuelven en el agua.

$P_{O_2} = 0{,}0343 \cdot 0{,}082 \cdot 298/13 = 0{,}065$ atm $\qquad O_2 = 4{,}02\%$

$P_{N_2} = 0{,}1293 \cdot 0{,}082 \cdot 298/13 = 0{,}243$ atm $\qquad N_2 = 15{,}10\%$

$P_{isoH} = X_{IsoH} \cdot P^o_{IsoH} = 1{,}072$ atm $\qquad$ IsoH = 66,63%

$P_{diet} = X_{Diet} \cdot P^o_{Diet} = 0{,}198$ atm $\qquad$ Diet = 12,28%

$P_{H_2O} = P^o_{H_2O} = 0{,}0316$ atm $\qquad H_2O = 1{,}96\%$

$P_T = 1{,}61$ atm

e) Aplicando la ley de Henry se calcula el Diet disuelto en agua:

$$n_{Diet)dis} = P_{Diet} \cdot n_{H_2O}/H = 0{,}198 \cdot (1000/18)/57{,}8 = 0{,}19 \text{ mol} = 14\,054 \text{ mg}$$

El dietiléter evaporado en la situación del apartado b) era de $n_{Diet)v,b} = 0{,}032$ mol.
En la nueva situación de equilibrio será $n_{Diet)v,d} = PV/RT = 0{,}105$ mol.
Por tanto, el dietileter evaporado respecto a la situación b) será:

$$n_{Diet)evap} = n_{Diet)v,d} + n_{Diet)dis} - n_{Diet)v,b}$$

$$n_{Diet)evap} = 0{,}105 + 0{,}19 - 0{,}032 = 0{,}263 \text{ mol} = 19\,443 \text{ mg}$$

▶ 5.5. Se estudian dos situaciones de equilibrio líquido-vapor independientes. Se conocen los siguientes datos:

Sustancia	ρ g/cm^3	Presión de vapor (mmHg)		PM (g/mol)	Cte. de Henry (Kmol B · atm A/Kmol A)	
		a 20 °C	a 50 °C		a 20 °C	a 50 °C
A (gas)	—	—	—	—	150	500
B (líquido)	0,8	175	250	40		
C (líquido)	—	120	—	—	—	—

a) Un depósito de 1000 L, inicialmente vacío, se llena hasta un 95% con B(l) y después se le inyecta A(g). La introducción de A y B se hace a 20 °C, teniendo presente que el depósito puede llegar a calentarse, posteriormente, hasta 50 °C y que puede resistir una presión máxima de 3 atm. Se pide:

1. Calcule los moles totales de A que pueden introducirse como máximo en el tanque, sabiendo que, como se ha indicado, el depósito puede llegar a 50 °C y soportar 3 atm.

© ITES-Paraninfo

2. Teniendo en cuenta la limitación indicada, determine la máxima presión total que se puede alcanzar en el tanque durante el llenado a 20 °C.

Nota: Se puede suponer constante el volumen de líquido (a 20 y 50 °C) y que en todo momento hay equilibrio.

b) En un recipiente vacío, de volumen variable, se introducen 1 mol de B y 1,2 moles de C, resultando una solución ideal de dos componentes volátiles. Se pide, a 20 °C:

1. Composición del gas cuando prácticamente todo el sistema está en fase gaseosa (% molar de B).
2. Composición del gas cuando prácticamente todo el sistema está en fase líquida (% molar de B).
3. ¿Sería posible en este sistema (1 y 1,2 moles totales de B y C, respectivamente, en el recipiente) un equilibrio líquido-vapor en el que la fase gaseosa fuese una mezcla equimolar de B y C?
4. La fracción molar de B en la fase líquida.
5. El volumen ocupado por la fase gaseosa.

Resolución

a) La máxima presión que puede resistir el depósito es de 3 atm y a 50 °C es cuando hay menos gas disuelto en el líquido; por tanto, y puesto que en todo momento hay equilibrio, se tiene:

1. $P_t = P_A + P_B = 3$ atm
   $P_A = 3 - 250/760 = 2{,}671$ atm
   $P_B = P_B^o = 250$ mmHg
   Volumen líquido = 950 L $n_B = (950 \cdot 800 \text{ g/L})/40 = 19\,000$ mol B
   Volumen gas = 50 L
   Por la ley de Henry $\rightarrow P_A = (n_A(l)/n_B)H_{50°C} \rightarrow n_A(l) = 101{,}498$ mol
   Ley gases perfectos $\rightarrow n_A(g) = P_A V/R \cdot T = 2{,}671 \cdot 50/0{,}082 \cdot 323 = 5{,}042$ mol
   moles totales A = 101,498 + 5,042 = 106,54 mol
2. A 20 °C se plantea el equilibrio conservándose el número total de moles de A = 106,54
   $P_A V = n_A(g)R \cdot T$ $P_A = (n_A(l)/n_B)H_{20°C}$
   $n_A(g) + n_A(l) = 106{,}54$ 3 ecuaciones con 3 incógnitas que se resuelve
   $P_A = 0{,}84$ atm $n_A(l) = 104{,}8$ mol $P_T = P_A + P_B = 0{,}84 + 175/760 = 1{,}07$ atm
   $n_A(g) = 1{,}728$

b) 1. Prácticamente todo en fase gas $Y_B = 1/2{,}2 = 0{,}4545 \rightarrow 45{,}45\%$
2. Prácticamente todo en fase líquida $x_B = 1/2{,}2 = 0{,}4545$
   $P_B = x_B P_B^o = 0{,}4545 \cdot 175 = 79{,}545$ mmHg $P_C = (1 - 0{,}4545) \cdot 120 = 65{,}45$ mmHg
   $P_T = 145$ mmHg $Y_B = P_B/P_T = 79{,}545/145 = 0{,}5486 \rightarrow 54{,}86\%$
3. Mezcla equimolar en la fase gaseosa de B y C
   $Y_B = Y_C = 0{,}5$ $P_B = P_C$
   $P_B = x_B P_B^o$ $x_B P_B^o = x_C P_C^o$ $P_C = x_C P_C^o$
   $n_B(g) + n_B(l) = 1$ (1)
   $n_C(g) + n_C(l) = 1{,}2$ (2)
   $n_B(g) = n_C(g)$ (3)
   $[n_B(l)/(n_B(l) + n_C(l))]P_B^o = [n_C(l)/(n_B(l) + n_C(l))]P_C^o$ (4)

© ITES-Paraninfo

Resolviendo (1), (2), (3) y (4) se obtiene:

$n_B(g) = n_C(g) = 0{,}5624$

$n_B(l) = 0{,}4374$

$n_C(l) = 0{,}6375$. Por lo tanto, es posible.

4. $x_B P_B^o = x_C P_B^o$ $\qquad x_B/x_C = 120/175$

$x_B + x_C = 1$ $\qquad$ Resolviendo $x_B = 0{,}407$

5. $n_B(g) = n_C(g) = 0{,}5624$

$V = [(n_B(g) + n_C(g)) \cdot 0{,}082 \cdot 293]/P_T = 144{,}2$ L

$P_T = P_B + P_C = x_B P_B^o + x_C P_C^o = 0{,}407 \cdot 175 + 0{,}593 \cdot 120 = 142{,}38$ mmHg

▶ 5.6. **a)** Para conservar agua de elevada pureza es necesario presurizar los tanques de almacenamiento del agua mediante un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno). Se pide:

1. Volumen del tanque necesario para almacenar 1000 L de agua pura a una temperatura de 20 °C, si se desea que, establecido el correspondiente equilibrio, la cantidad de nitrógeno disuelto en agua sea igual a la existente en fase gaseosa.

2. Presión a la que se encuentra el tanque del apartado anterior, si la concentración de nitrógeno disuelto es de 1 g/L.

Datos: $H_{N_2}/_{H_2O} = 7000$ atm $N_2 \cdot$ mol H_2O/mol N_2 $\qquad$ Densidad agua = 1000 kg/m^3

$P^o_{H_2O}$ (20 °C) = 20 mmHg

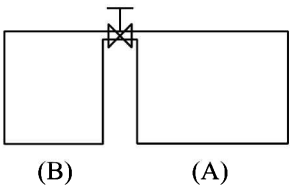
b) Se tiene un dispositivo, inicialmente vacío, como el de la figura, a una temperatura constante de 15 °C. Con la válvula cerrada, se introducen en (A), 3 moles de metanol y 1 mol de agua, formando una solución ideal que, una vez alcanzado el equilibrio, produce en el recipiente (A) una presión total de 40 mmHg. Se pide:

1. Calcule las fracciones molares de la fase gaseosa y líquida en (A) con la válvula cerrada.

2. Calcule el volumen de (A) (desprecie el volumen ocupado por la fase líquida).

3. Calcule el volumen de (B) sabiendo que al abrir la válvula y establecido el equilibrio, sólo queda una gota de mezcla etanol-agua en el dispositivo.

Datos: $P^o_{CH_3OH}$ (15 °C) = 70 mmHg $\qquad$ $P^o_{H_2O}$ (15 °C) = 12 mmHg



RESOLUCIÓN

a) **1.** x: número de moles de nitrógemo disueltos en el agua

y: número de moles de nitrógeno en la fase gaseosa

$(1000/18) \cdot 1000 = 55\,556$ moles de agua

V: volumen de gas

En el equilibrio: $\qquad H(x/55\,556) = (y \cdot 0{,}082 \cdot 293)/V$

© ITES-Paraninfo

Por dato del problema: $x = y$

Sustituyendo: $V = 190{,}7$ L

Volumen del tanque: $1000 + 190{,}7 = 1190{,}7$ L

2. Moles de nitrógeno disueltos: (1000/28)

$P_{N_2} = 7000(1000/28)/55\,556 = 4{,}5$ atm; $P_T = 4{,}5 + (20/760) = 4{,}52$ atm

b) **1.** x_1: fracción molar de metanol en el líquido

x_2: fracción molar de agua en el líquido

$40 = x_1 \cdot 70 + x_2 \cdot 12$ $x_1 + x_2 = 1$

Resolviendo: $x_1 = 0{,}483$ $x_2 = 0{,}517$

y_1: fracción molar de metanol en el gas

y_2: fracción molar de agua en el gas

Por el equilibrio: $x_1 \cdot 70 = y_1 \cdot 40$ $y_1 = 0{,}845$

$y_1 + y_2 = 1$ $y_2 = 0{,}155$

2. x: moles de metanol en el gas y: moles de agua en el gas

z: moles de metanol en el líquido h: moles de agua en el líquido

V: volumen de (A)

En fase gas: $(0{,}845 \cdot 40)/760 \cdot V = x \cdot 0{,}082 \cdot 288$

$(0{,}155 \cdot 40)/760 \cdot V = y \cdot 0{,}082 \cdot 288$ $x = 5{,}45y$

Por el equilibrio: $z/(z + h) \cdot 70 = 0{,}845 \cdot 40$

$h/(z + h) \cdot 12 = 0{,}155 \cdot 40$ $z = 0{,}934$ h

$x + z = 3$ $y + h = 1$

Resolviendo:

$x = 2{,}5$ $y = 0{,}457$ $z = 0{,}5$ $h = 0{,}543$ $V = 1326{,}8$ L

3. P_m: presión parcial de metanol x_m: fracción molar metanol en la gota

P_a: presión parcial de agua x_a: fracción molar agua en la gota

Al quedar sólo una gota de mezcla, prácticamente todo estará en fase gaseosa; por lo tanto: $P_m = 3P_a$.

Por el equilibrio: $x_m \cdot 70 = 3x_a \cdot 12$

$x_m + x_a = 1$ $x_m = 0{,}34$ $x_a = 0{,}66$

Presión en el recipiente: $P = (0{,}34 \cdot 70) + (0{,}66 \cdot 12) = 31{,}7$ mmHg

Aplicando la ecuación de los gases perfectos:

$(31{,}7/760) \cdot V = (3 + 1) \cdot 0{,}082 \cdot 288$ $V = 2264{,}7$ L

Volumen de (B) = 2264,7 − 1326,8 = 937,9 L

▶ 5.7. **a)** Se introducen 1,5 L de metanol líquido en un recipiente de 2 L inicialmente vacío. Se cierra herméticamente el recipiente y se espera a que se alcance el equilibrio líquido-vapor a 60 °C. Calcule:

1. La presión del recipiente en equilibrio (atm).

2. Los moles de metanol que se han evaporado desde el líquido a la fase gas.

b) Posteriormente se hace burbujear CO_2 desde el fondo del recipiente hasta que la presión interior llega a alcanzar 1,5 atm. Calcule tras esta operación:

1. La presión parcial de CO_2 en la fase gas (atm).

© ITES-Paraninfo

2. La composición (% v/v) de la fase gas.
3. Los moles de CO_2 disueltos en el metanol líquido.

c) Si en vez de introducir inicialmente metanol líquido puro en el recipiente se hubiesen introducido 1,5 L de una disolución ideal de metanol y agua con una riqueza en peso del metanol del 70%, realizando el mismo proceso descrito en los apartados a) y b), calcule para este nuevo caso el resultado de las preguntas 1, 2 y 3.

Nota: Calcule las presiones de vapor con la ecuación de Antoine:

Datos: Constante de Henry para la disolución de CO_2 en metanol:
$H = 446{,}42$ kmol metanol · atm CO_2/kmol CO_2 disuelto.

Supóngase igual constante de Henry para la solución de CO_2 en la mezcla metanol-agua.

Densidad metanol $\rho_M = 0{,}76$ g/cm^3. Densidad mezcla metanol-agua $\rho_{MA} = 0{,}8$ g/cm^3.

RESOLUCIÓN

a) 1. En el recipiente se establece el equilibrio entre un líquido puro (el metanol) y su vapor, por lo que la presión en el interior será:

$$P = P_M = P_M^o(60\,°C) = 619{,}9 \text{ mmHg} = 0{,}816 \text{ atm}$$

donde la presión de vapor del metanol a 60 °C se ha calculado mediante la ecuación de Antoine con los datos referentes al metanol.

2. Aplicando la ley de los gases ideales:

$$n_M = \frac{P_M \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0{,}816 \cdot 0{,}5}{0{,}082 \cdot 333} = 0{,}0149 \text{ moles}$$

b) 1. $P = P_M + P_{CO_2} = 1{,}5$ atm. Por otro lado: $P_M = P_M^o = 0{,}816$ atm $\Rightarrow$ $P_{CO_2} = 0{,}684$ atm

2. $x_M = P_M/P = 0{,}816/1{,}5 = 0{,}544 \Rightarrow$ % Met = 54,4
$x_{CO_2} = P_{CO_2}/P = 0{,}684/1{,}5 = 0{,}456 \Rightarrow$ % CO_2 = 45,6

3. El CO_2 disuelto cumplirá, cuando se alcance el equilibrio, la ley de Henry:

$$n_{CO_2)\,dis} = \frac{P_{CO_2} \cdot n(\text{disolvente})}{H} = \frac{0{,}684 \cdot 35{,}625}{446{,}42} = 0{,}0546 \text{ moles}$$

donde n(disolvente) $= V \cdot \rho/PM = 1{,}5 \cdot 0{,}76/32 = 35{,}625$ moles.

c) 1. Dada la composición en peso de la disolución se calcula la composición en volumen:

$x_M = 0{,}5675$ y $x_{H_2O} = 0{,}4324$. Al tratarse de una disolución ideal en equilibrio con su vapor se ha de cumplir la ley de Raoult:

$$P = P_M + P_{H_2O} = x_M \cdot P_M^o + x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^o = 0{,}5675 \cdot 0{,}816 + 0{,}4324 \cdot 0{,}195 = 0{,}547 \text{ atm}$$

donde $P_{H_2O}^o$ se ha obtenido por medio de la ecuación de Antoine, como antes se hizo con P_M^o.

2. $P = 1{,}5 \text{ atm} = P_{CO_2} + P_M + P_{H_2O} = P_{CO_2} + x_M \cdot P_M^o + x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^o = P_{CO_2} + 0{,}547$.
De donde $P_{CO_2} = 0{,}953$ atm

3. $x_{CO_2} = P_{CO_2}/P = 0{,}953/1{,}5 = 0{,}6353 \Rightarrow CO_2 = 63{,}53\%$
$x_M = P_M/P = 0{,}463/1{,}5 = 0{,}3087 \Rightarrow$ Met = 30,87%
$x_{H_2O} = P_{H_2O}/P = 0{,}084/1{,}5 = 0{,}056 \Rightarrow H_2O = 5{,}60\%$

© ITES-Paraninfo

▶ 5.8. **a)** **1.** Un recipiente cerrado de 2 L de capacidad, a 25 °C y 1 atm, está lleno de aire húmedo (% v/v $H_2O(v)$ = 1,895). Determine la composición volumétrica de dicho aire húmedo, así como el número de moles y las presiones parciales de cada gas.

2. A continuación, y sin variar la temperatura, se reduce el volumen del recipiente hasta que aparece la primera señal de agua líquida. Determine, en ese momento, el volumen del recipiente, la presión total y las presiones parciales de cada gas.

Datos: $P^o(H_2O, 25\,°C) = 24$ mmHg

b) Un recipiente cerrado de 5 L de capacidad a 27 °C contiene una mezcla gaseosa de sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, metano y el oxígeno necesario para la combustión completa de los tres primeros. Tras la combustión completa de dichos gases y posterior enfriamiento a 27 °C, se mide una presión total de 18 723 mmHg, un porcentaje en volumen (de gases) de CO_2 del 59,9135 y un volumen de $H_2O(l)$ de 71,87 mL (desprecie el volumen de agua líquida frente al volumen del recipiente). Determine la composición volumétrica inicial y final así como la presión inicial.

Datos: $P^o(H_2O, 27\,°C) = 27$ mmHg $\quad \rho(H_2O, 27\,°C) = 1$ g/mL

Resolución

a) **1.** Si el 1,895% v/v es vapor de agua, el resto es N_2 y O_2 en la relación volumétrica o molar 79:21. Por lo tanto:

$$\%\ v/v \text{ de } N_2 = 0{,}79 \cdot (100 - 1{,}895) = 77{,}503$$
$$\%\ v/v \text{ de } O_2 = 0{,}21 \cdot (100 - 1{,}895) = 20{,}602$$
$$\%\ v/v\ H_2O(v) = 1{,}895$$

$P_T = 1$ atm: $P_{N_2} = 0{,}775 \cdot 1 = 0{,}775$ $P_{O_2} = 0{,}20602 \cdot 1 = 0{,}20602$ atm

$P_{H_2O(v)} = 0{,}01895 \cdot 1 = 0{,}01895$ atm

Conocidas las presiones parciales, el volumen y la temperatura, el n.º de moles es inmediato:

$$n = (P \cdot V)/R \cdot T \qquad n_{N_2} = 0{,}0634 \qquad n_{O_2} = 0{,}0168 \qquad n_{H_2O(v)} = 0{,}00155$$

2. Cuando aparezca la primera señal de líquido, todo el vapor de agua inicial se seguirá encontrando en fase vapor (salvo una señal de líquido), y se producirá el equilibrio $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(v)$, con lo que la presión parcial del agua vapor será precisamente su presión de vapor a esa temperatura, de donde fácilmente se deduce el volumen del recipiente:

$$V = (n \cdot R \cdot T)/P^o \cong 1{,}2 \text{ L}$$

Conocido el nuevo volumen del recipiente, la temperatura y sabiendo que los moles iniciales se mantienen, se determinan fácilmente las presiones parciales y la total:

$$P_{N_2} = 1{,}2927 \text{ atm} \qquad P_{O_2} = 0{,}3436 \text{ atm} \qquad P_{H_2O(v)} = 0{,}0317 \text{ atm} \qquad P_T = 1{,}6680 \text{ atm}$$

b) Sean: $x = n_{H_2S}$ $\quad y = n_{CO}$ $\quad z = n_{CH_4}$. Los moles de O_2 son los estequiométricos:

	H_2S	$+\ 3/2O_2$	$\rightarrow SO_2$	$+\ H_2O$	CO	$+\ 1/2O_2$	$\rightarrow CO_2$	CH_4	$+\ 2O_2$	$\rightarrow CO_2$	$+\ 2H_2O$
i	x	$3/2x$	–	–	y	$1/2y$	–	z	$2z$	–	–
f	–	–	x	x	–	–	y	–	–	z	$2z$

$n_{O_2} = 3/2x + 1/2y + 2z$.

© ITES-Paraninfo

Tras la combustión se agota el oxígeno y el resto de los gases iniciales. Los gases de la combustión (sin contar agua vapor) ejercerán una presión de (18 723 − 27) mmHg, ya que existe agua líquida; por tanto:

$$(18\,723 - 27)/760 = (x + y + z) \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad x + y + z = 5 \qquad (1)$$

moles H_2O total $= x + 2z = n_{H_2O(v)} + n_{H_2O(l)} = (27/760) \cdot 5/R \cdot T + 71{,}87 \cdot 1/18 = 4$

$$x + 2z = 4 \qquad (2)$$

Conocida la composición volumétrica de CO_2: $0{,}599135 = (y + z)/(x + y + z + n_{H_2O(v)})$

$$y + z = 3 \qquad (3)$$

Resolviendo el sistema de las tres ecuaciones, se deduce:

% $v/v_{inicial}H_2S = 18{,}182$	% $v/v_{inicial}CO = 18{,}182$	% $v/v_{inicial}CH_4 = 9{,}091$
% $v/v_{inicial}O_2 = 54{,}145$	P_T(inicial) = 54,120 atm	
% $v/v_{final}CO_2 = 59{,}913$	% $v/v_{final}SO_2 = 39{,}942$	% $v/v_{final}H_2O(v) = 0{,}144$

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 5.1. Un líquido tiene una presión de vapor de 240 mmHg a 20 °C. Se introduce 0,1 mol en un recipiente de 1 litro a 20 °C. Calcule:

a) Moles de vapor en equilibrio con el líquido.

b) Si se aumenta el volumen a temperatura constante, ¿en qué punto (para qué volumen) vaporizará todo el líquido?

c) ¿Cuál es la presión cuando el volumen es de 2 litros?

d) ¿Cuál es la presión cuando el volumen es de 10 litros?

▶ 5.2. En un matraz de vidrio de 1 litro, capaz de soportar antes de estallar 4,5 atm y donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 90 cm^3 de un líquido y a continuación se cierra herméticamente y se calienta. Se pide, máxima temperatura a la que se puede calentar el contenido del matraz y número de moles de vapor para cada uno de los siguientes líquidos:

a) Agua (densidad 1 g/cm^3).

b) Metanol (densidad 0,75 g/cm^3).

c) Benceno (densidad 0,80 g/cm^3) (*véanse* los datos de la ecuación de Antoine)

▶ 5.3. Un recipiente contiene 0,1 g de H_2 a 25 °C y 0,05 atm. Se introduce aire seco a la misma temperatura en cantidad suficiente para reaccionar con todo el H_2. Determine:

a) La composición (% v/v) de la mezcla final a 40 °C.

b) Presión en el recipiente si la temperatura final es de 40 °C.

© ITES-Paraninfo

▶ **5.4.** Un recipiente de 1 L a 27 °C y 1,5 atm contiene una mezcla gaseosa de O_2 e H_2 con un 90% p/p del primero. Se produce la reacción hasta agotar uno de los gases:

a) Determine la composición (% p/p) de la mezcla gaseosa final a 27 °C.

b) Calcule la presión final cuando la temperatura es de 27 °C.

c) Calcule la masa de agua que condensa.

Datos: $P^o(H_2O, 27\,°C) = 26{,}7$ mmHg.

Nota: Despréciese el volumen ocupado por el agua líquida.

▶ **5.5.** Un recipiente de 2 L contiene una mezcla de butano y oxígeno con un 20% v/v del primero. La masa de la mezcla de gases es de 400 g. Se induce la combustión hasta agotar uno de los reactivos, enfriando a continuación los compuestos resultantes hasta 80 °C. Determine:

a) La composición (% v/v) de la mezcla final.

b) La presión final cuando la temperatura es de 80 °C.

c) La masa de agua que condensa.

Datos: $P^o(H_2O, 80\,°C) = 355{,}1$ mmHg (despréciese el volumen ocupado por $H_2O(l)$).

▶ **5.6.** En un recipiente de 10 L se tienen 112 NL (litros medidos en C.N.) de una mezcla de metano y etano. Cuando esta mezcla reacciona totalmente con oxígeno se forman 156,8 NL de CO_2.

a) ¿Cuál es la composición volumétrica de la mezcla inicial?

b) Cantidad de agua que condensa si la temperatura final es de 25 °C.

Datos: $P^o(H_2O, 25\,°C) = 24$ mmHg $\rho = 1$ g/mL.

Nota: Despréciese el volumen de agua líquida.

▶ **5.7.** Se tiene un recipiente de 676,5 litros que contiene a 1 atm y 27 °C, SH_2, C_4H_{10} y el O_2 necesario para la combustión completa de ambos a SO_2, CO_2 y H_2O. Si se produce la combustión y la mezcla gaseosa se enfría a 27 °C, determine:

a) Composición (% v/v) antes de la combustión.

b) Presión total y presiones parciales finales (atm).

Nota: Supóngase que **toda** el agua condensa y que su masa es de 306 g. Despréciese el volumen de agua líquida.

▶ **5.8.** Se tiene una mezcla gaseosa de CH_4, S_2C y O_2 (en exceso para la combustión completa del CH_4 y el S_2C) en un recipiente de 10 litros a 27 °C. Se inflama la mezcla totalmente, produciéndose CO_2, H_2O y SO_2. Un análisis de los productos de combustión (% v/v) da 30,7692% de SO_2 y 15,3846% de H_2O. A continuación se enfrían hasta 27 °C y se mide una presión de 3,198 atm. Determine:

a) Presión inicial del recipiente.

b) Composición (% p/p) antes y después de la combustión.

c) Composición (% v/v) antes y después de la combustión.

Datos: Presión de vapor del agua a 27 °C = 26,7 mmHg.

© ITES-Paraninfo

▶ 5.9. En un laboratorio en el que las condiciones ambiente son $P = 1$ atm y $T = 27\,°C$, se tiene un recipiente abierto de 24,6 litros de capacidad. Se cierra adecuadamente y se introduce en su interior propano hasta que se alcanza $P_1 = 805{,}6$ mmHg; a continuación se introduce sulfuro de carbono hasta $P_2 = 836{,}0$ mmHg y, finalmente (si fuese preciso), el aire necesario para alcanzar condiciones estequiométricas de combustión hasta una presión P_3. Seguidamente se provoca la combustión de la mezcla para formar anhídrido carbónico, anhídrido sulfuroso y agua. Determine:

a) Presión en el instante anterior al comienzo de la combustión.

b) Tras enfriarse los productos de combustión hasta la temperatura ambiente:

1. Presión.
2. Composición del gas (% v/v).
3. Cantidad de agua condensada.

Datos: Presión de vapor del agua a 27 °C = 26,7 mmHg.

▶ 5.10. Se tiene un recipiente A de 10 litros, lleno de aire a 20 °C y 200 mmHg de presión. Un recipiente B contiene CH_4 a 20 °C y 100 mmHg de presión. Se comunican los dos, se efectúa la mezcla de los gases y se quema el CH_4, enfriándose posteriormente los productos de combustión a 27 °C. Supuesto que la cantidad de metano contenida inicialmente en el recipiente B es exactamente aquella que reacciona con todo el oxígeno presente en el sistema, determine:

a) Volumen del recipiente B.

b) Presión al comunicar los dos recipientes y establecerse el equilibrio, antes y después de la reacción.

c) Cuánta agua condensa.

d) Composición volumétrica después de la reacción.

Datos: P^o H_2O: 26,7 mmHg a 27 °C; 17,5 mmHg a 20 °C. Desprecie el volumen ocupado por el agua líquida.

▶ 5.11. Se tiene una corriente gaseosa de 2000 kmol/h a 20 atm y 200 °C, con la siguiente composición volumétrica: CO_2 = 10%, CO = 20%, H_2 = 40% y $H_2O(v)$ = 30%. Si la corriente se enfría hasta 150 °C, manteniendo constante la presión, ¿condensará agua? Si así fuera, y si se supone que se alcanza el equilibrio líquido-vapor, ¿cuántos kg/h de agua condensan?

Datos: $P^o(H_2O, 150\,°C) = 5$ atm.

▶ 5.12. En un matraz de 50 litros, lleno de aire, se hace un vacío hasta 0,5 atm; se introduce sulfuro de hidrógeno hasta alcanzar una presión total de 0,55 atm y a continuación el monóxido de carbono necesario para que, tras la combustión de la mezcla, se consuma todo el oxígeno presente en el matraz. Todo el proceso ocurre a 27 °C.

a) Determine la presión total después de añadir el CO.

Después de hacer arder la mezcla, se deja enfriar hasta 27 °C. Se pide:

b) Composición (% v/v) de la mezcla gaseosa resultante y volumen de agua recogido en el fondo del matraz (P^o del agua a 27 °C = 26,7 mmHg).

c) Presión total en el equilibrio.

© ITES-Paraninfo

d) Si se abre el matraz, ¿cuál será la composición del gas cuando la presión interior se iguale con la exterior?

▶ 5.13. En un recipiente de 100 L, en el que previamente se ha hecho vacío, se introduce una mezcla gaseosa a 25 °C formada por C_2H_6, SH_2 y O_2 en exceso sobre el necesario para la combustión total de ambos compuestos. Se hace saltar una chispa y después de la combustión se miden los porcentajes (v/v) de SO_2 y CO_2 que resultan ser 10 y 20, respectivamente. A continuación se enfrían los gases a 25 °C, siendo la presión en el recipiente 0,71 atm. Calcule:

a) Composición (% v/v) de los gases de combustión a 25 °C.

b) Cantidad de agua que condensa.

c) Composición (% v/v) de los gases antes de la combustión.

d) Presión en el recipiente antes de la combustión.

e) Si después de la combustión y enfriamiento se abre el recipiente hasta que la presión se iguala a la atmosférica, calcule la nueva composición (% v/v) de la mezcla.

Datos: $P^o(H_2O, 25\,°C) = 24$ mmHg.

▶ 5.14. En un recipiente de volumen «V_o» litros, isotermo a 60 °C, se introduce aire hasta que la presión parcial del oxígeno es de 1 atm y gas hidrógeno hasta que la presión parcial del hidrógeno es de 2 atm. A continuación se procede a la combustión del hidrógeno. Se pide:

a) La presión antes de la combustión.

b) La presión después de la combustión (en el equilibrio a 60 °C).

c) Si a continuación, manteniendo constante la temperatura a 60 °C, se aumenta el volumen del recipiente hasta «V_f» litros, calcule la relación mínima V_f/V_o para que todo el agua formada se encuentre en fase vapor.

Datos: $P^o(H_2O, 60\,°C) = 150$ mmHg.

▶ 5.15. En un recipiente de 1 litro donde previamente se ha hecho el vacío se introducen 500 cm^3 de agua y 250 cm^3 de benceno (estos dos líquidos son inmiscibles). Se calienta y se agita hasta que se alcanza el equilibrio a 100 °C. Se pide:

a) Presión que se alcanza en el recipiente.

b) Composición (% v/v y % p/p) de la fase vapor (*véanse* los datos de la ecuación de Antoine).

▶ 5.16. Un matraz de 1 litro cerrado que contiene 200 cm^3 de una solución metanol-agua del 25% en peso del primero, se calienta hasta la temperatura de 60 °C. Determine:

a) La presión que se alcanza en el matraz.

b) La composición (% v/v) del vapor (*véanse* los datos de la ecuación de Antoine).

▶ 5.17. Calcule el volumen (Nm^3) de CO_2 que transporta una cisterna de metanol isoterma a 20 °C, cuya capacidad es de 20 m^3. Se opera con un coeficiente de seguridad de llenado de 0,95 (la cisterna se llena al 95%) y la presión total en la cámara de vapor es de 5 atm.

Datos: $P^o(CH_3OH, 20\,°C) = 100$ mmHg Densidad (CH_3OH, 20 °C) = 0,78 g/cm^3

© ITES-Paraninfo

▶ 5.18. En un matraz de 2 litros al que previamente se le hizo un alto vacío, se introduce 1 litro de disolvente D; a continuación se cierra y se introduce un gas G hasta que la presión alcanza un valor P atm. El sistema se encuentra en un baño termostático a temperatura t °C. Se agita hasta que se alcanza el equilibrio. Determine, para los siguientes casos:

a) $D = H_2O$ $G = CO_2$ $t = 20$ °C $P = 1{,}5$ atm

b) $D = H_2O$ $G = CO_2$ $t = 60$ °C $P = 1{,}5$ atm

c) $D = H_2O$ $G = SH_2$ $t = 20$ °C $P = 1{,}5$ atm

1. Fracción molar del gas en el disolvente.

2. Nm^3 de gas disueltos.

3. Presión (atm) que se alcanza.

Datos: $P^o(H_2O, 20\,°C) = 17{,}5$ mmHg $P^o(H_2O, 60\,°C) = 149{,}5$ mmHg

$\rho(H_2O, 20\,°C) = 0{,}998$ g/cc $\rho(H_2O, 60\,°C) = 0{,}983$ g/cc (véanse los datos constantes de Henry)

▶ 5.19. Se dispone de un recipiente de 5 litros cerrado, donde se ha hecho un alto vacío. El recipiente está sumergido en un baño termostático con temperatura regulable. Se introducen en el matraz 2 litros de metanol y se ajusta la temperatura del baño a 20 °C.

a) ¿Cuál es la presión en la fase gas, cuando se alcanza el equilibrio?

A continuación, se hace burbujear anhídrido carbónico en el interior del metanol para disolver el gas en el líquido, operación que se detiene cuando la presión en la fase gas alcanza el valor de 5 atm:

b) ¿Cuántos Nm^3 de CO_2 se han disuelto en el metanol?

Si se pone en comunicación la fase gas con el medio ambiente (abriendo la correspondiente válvula de venteo), hasta que la presión sea de 2,5 atm:

c) ¿Cuántos Nm^3 de anhídrido carbónico se desprenden del disolvente?

Si a continuación se regula el baño termostático a 60 °C:

d) ¿Cuántos Nm^3 de gas se liberan del disolvente?

Datos: P^o(metanol) a 20 °C = 100 mmHg; a 60 °C = 649 mmHg

densidad del metanol = 0,7805 g/mL (*véanse* los datos constantes de Henry)

▶ 5.20. Supuesto que A y B son dos líquidos miscibles en todas las proporciones y que forman soluciones ideales, complete la tabla siguiente (cada fila es independiente):

0,5	0,8	80	800		
0,3	0,15	15			700
0,4			1000	2000	
0,8			1000		1600

© ITES-Paraninfo

▶ 5.21. Un recipiente contiene una mezcla líquida de benceno y tolueno con un 45,88% en peso del primero. Si a 300 K se reduce la presión sobre dicha mezcla, calcule:

a) Presión a la que se formará la primera burbuja de vapor, y composición de ésta (% v/v).

b) Composición de la última gota de líquido (% molar).

c) Presión a la que desaparece la última gota de líquido.

Datos: P^o (benceno, 300 K) = 103,1 mmHg; P^o (tolueno, 300 K) = 32,06 mmHg.

▶ 5.22. En un recipiente hermético de 4 litros, en el que previamente se ha hecho un alto vacío, se introduce 1 litro de metanol y posteriormente $SH_2(g)$ hasta que la presión total es de 2 atm. A continuación, se agita hasta que se alcanza el equilibrio a una temperatura de 20 °C. Calcule:

a) Composición de la fase gaseosa (% volumen).

b) Litros (C.N.) de SH_2 disueltos.

c) Si se pone en comunicación la fase gaseosa con el medio ambiente, hasta que la presión en el interior del recipiente es de 1 atm, ¿cuántos litros de SH_2 (C.N.) se desprenden del disolvente?

d) Si el $SH_2(g)$ se hubiera introducido por borboteo en el seno del metanol hasta alcanzar también una presión de 2 atm, calcule:

d.1) Composición de la fase gaseosa (% volumen).

d.2) Litros (C.N.) de SH_2 disueltos.

Datos: $P^o(CH_3OH, 20\,°C) = 100$ mmHg; $\rho(CH_3OH, 20\,°C) = 0{,}7805$ g/cm^3
(Véanse los datos constantes de Henry)

▶ 5.23. Si se tiene H_2O en contacto con aire, determine la máxima concentración de O_2 disuelto, expresada como g O_2 disuelto/litro de agua, que puede haber a 0 °C y a 30 °C.

Datos: H_{O_2/H_2O} a 0 °C = 5300 kmol $H_2O \cdot$ atm O_2/kmol O_2 disuelto.
H_{O_2/H_2O} a 30 °C = 10 110 kmol $H_2O \cdot$ atm O_2/kmol O_2 disuelto.

▶ 5.24. Supuesto que A y B son dos líquidos miscibles en todas las proporciones y forman soluciones ideales, complete la tabla siguiente (cada fila es independiente):

0,8	80	1200	300	
0,9	90	270		150
		200	800	500

▶ 5.25. Se dispone de un reactor de laboratorio de 5 litros termostatizado a 20 °C en el que se introducen, previa evacuación del aire, 2 litros de metanol. A continuación se introduce CO_2 hasta una presión total de 2 atm (se supone que no ha habido solubilización del gas). Se agita y se deja que se alcance el equilibrio. Determine:

© ITES-Paraninfo

a) Composición (% volumen) de la fase gaseosa y litros de CO_2 (C.N.) disueltos.

b) Ídem, si el CO_2 se introduce por borboteo en el seno del metanol, hasta alcanzar una presión total de equilibrio de 2 atm.

Datos: P^o (metanol, 20 °C) = 100 mmHg densidad (metanol, 20 °C) = 0,78 g/cm^3
(*véanse* los datos constantes de Henry)

▶ 5.26. En un recipiente de 40 L de capacidad se introducen 30 L de un líquido A y 100 moles de un gas B, alcanzándose en el equilibrio una presión de 60 atmósferas. Calcule:

a) Moles de líquido A introducidos.

b) Moles de A en la fase gaseosa.

c) Moles de B en la fase gaseosa.

d) Constante de Henry para el sistema gas B/líquido A.

Datos: t = 21 °C; P^o_A = 0,2 atm; PM_A = 54; densidad de A = 0,9 kg/L.

▶ 5.27. Se dispone de un recipiente de 6 L cerrado, donde se ha hecho un alto vacío. El recipiente está sumergido en un baño termóstático con temperatura regulable. Se introduce en el recipiente 1 L de agua y se ajusta la temperatura a 25 °C. A continuación se hacen burbujear a través del agua los gases procedentes de la combustión, con un exceso de oxígeno puro, de 0,044772 Nm^3 de gas butano (C_4H_{10}). La presión en la fase gas, en el interior del recipiente, una vez alcanzado el equilibrio, resultó ser de 40 atm. Se pide:

a) Composición (fracciones molares) de la fase líquida.

b) Composición (fracciones molares) de la fase gas.

c) Moles totales de oxígeno que se utilizaron en la reacción de combustión del butano.

Datos: $P^o(H_2O, 25\,°C)$ = 24 mmHg $\rho(H_2O, 25\,°C)$ = 1 g/c.c.
H_{O_2/H_2O} a 25 °C = 10 300 kmol $H_2O \cdot$ atm O_2/kmol O_2 disuelto
H_{CO_2/H_2O} a 25 °C = 1666,6 kmol $H_2O \cdot$ atm CO_2/kmol CO_2 disuelto

▶ 5.28. Un reactor de laboratorio, isotermo a 25 °C, de 1 L de capacidad, lleno de aire húmedo (N_2 = 78%, O_2 = 21% y $H_2O(v)$ = 1% en volumen) a 25 °C y 1 atm, se cierra y a continuación se introducen 0,115 g de metilendiamina, CH_6N_2. Posteriormente se produce la combustión total de la metilendiamina, siendo los productos de la combustión: CO_2, H_2O y N_2. Se pide:

a) Presión antes y después de la combustión de la metilendiamina.

b) ¿Qué cantidad (mL) de agua condensa?

c) Composición (% v/v) de la fase gas (despréciese el volumen del agua condensada).

A continuación se añade 1 L de $H_2O(l)$ (despréciese el volumen del agua condensada inicialmente), a la vez que se aumenta el volumen del reactor a 2 L, y se agita hasta que se alcanza el equilibrio. Se pide:

d) Presión en el reactor (una vez alcanzado el equilibrio) y número de moles de cada componente en la fase líquida y en la fase gas.

© ITES-Paraninfo

e) Si a continuación se aumenta el volumen del recipiente (T = 25 °C), ¿en qué punto (para qué volumen) vaporizará todo el agua?

Datos: H_{O_2/H_2O} a 25 °C = 11 000 kmol $H_2O \cdot$ atm O_2/kmol O_2 disuelto
H_{CO_2/H_2O} a 25 °C = 1500 kmol $H_2O \cdot$ atm CO_2/kmol CO_2 disuelto
H_{N_2/H_2O} a 25 °C = 8000 kmol $H_2O \cdot$ atm N_2/kmol N_2 disuelto. $P^o(H_2O, 25\,°C)$ = 24 mmHg

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 5.1

a) 0,013 **b)** 7,6 L **c)** 240 mmHg **d)** 182,6 mmHg

RESOLUCIÓN 5.2

a) 148,6 °C y 0,118 mol **b)** 109,0 °C y 0,130 mol **c)** 129,5 °C y 0,122 mol

RESOLUCIÓN 5.3

a) H_2O = 34,7% N_2 = 65,3% **b)** 0,151 atm

RESOLUCIÓN 5.4

a) O_2 = 75,44%; $H_2O(v)$ = 24,56% **b)** 72,02 mmHg **c)** 0,677 g

RESOLUCIÓN 5.5

a) CO_2 = 86,03%; H_2O = 0,52%; C_4H_{10} = 13,45% **b)** 89,05 atm **c)** 118,53 g

RESOLUCIÓN 5.6

a) CH_4 = 60%; C_2H_6 = 40% **b)** 215,77 g

RESOLUCIÓN 5.7

a) SH_2 = 7,3%; C_4H_{10} = 10,9%; O_2 = 81,8%

b) P = 0,509 atm; P_{CO_2} = 0,436 atm; P_{SO_2} = 0,073 atm

RESOLUCIÓN 5.8

a) 4,3 atm

b) Antes: CH_4 = 2,9%; S_2C = 27,4%; O_2 = 69,7%
Después: CO_2 = 25,4%; H_2O = 0,5%; SO_2 = 49,4%; O_2 = 24,7%

c) Antes: CH_4 = 6,67%; S_2C = 13,33%; O_2 = 80,0%
Después: CO_2 = 26,97%; H_2O = 1,1%; SO_2 = 35,96%; O_2 = 35,96%

RESOLUCIÓN 5.9

a) 1596 mmHg

b) **1.** 1458,44 mmHg
2. CO_2 = 11,46%; H_2O = 2,03%; SO_2 = 4,17%; N_2 = 82,33%
3. 3,6166 g

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 5.10

a) 2,10 L

b) P_i = 182,6 mmHg P_f = 178,2 mmHg

c) 0,1026 g

d) CO_2 = 10%; H_2O = 15%; N_2 = 75%

RESOLUCIÓN 5.11

Condensan 2400 kg/h

RESOLUCIÓN 5.12

a) 0,609 atm

b) CO_2 = 11,1%; H_2O = 6,5%; SO_2 = 9,3%; N_2 = 73,1%; 0,558 cc H_2O

c) 0,539 atm

d) CO_2 = 5,9%; H_2O = 3,5%; SO_2 = 5,0%; N_2 = 75,9%; O_2 = 9,5%

RESOLUCIÓN 5.13

a) SO_2 = 15,93%; CO_2 = 31,86%; H_2O = 4,41%; O_2 = 47,79%

b) 31,02 g

c) % C_2H_6 = % SH_2 = 10; O_2 = 80%

d) 1,13 atm

e) SO_2 = 11,31%; CO_2 = 22,62%; H_2O = 3,13%; O_2 = 40,02%; N_2 = 22,92%

RESOLUCIÓN 5.14

a) 6,762 atm **b)** 3,959 atm **c)** 10,133

RESOLUCIÓN 5.15

a) 2462 mmHg **b)** 69,4% v/v y 90,8% p/p de benceno

RESOLUCIÓN 5.16

a) 0,294 atm **b)** 43,9% de metanol

RESOLUCIÓN 5.17

323,2 Nm^3 disueltos y 327,77 Nm^3 totales

RESOLUCIÓN 5.18

a) **1.** $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ **2.** $2{,}701 \cdot 10^{-4}$ **3.** $8{,}06 \cdot 10^{-4}$

b) **1.** $6{,}64 \cdot 10^{-4}$ **2.** $3{,}30 \cdot 10^{-4}$ **3.** $1{,}0 \cdot 10^{-3}$

c) **1.** 0,787 **2.** 1,097 **3.** 0,426

RESOLUCIÓN 5.19

a) 0,1316 atm **b)** 0,034 Nm^3 **c)** 0,018 Nm^3 **d)** 0,0049 Nm^3

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 5.20

0,5	0,8	80	800	**(200)**	**(500)**
0,3	0,15	15	**(350)**	**(850)**	700
0,4	**(0,25)**	**(25)**	1000	2000	**(1600)**
0,8	**(0,5)**	**(50)**	1000	**(4000)**	1600

RESOLUCIÓN 5.21

a) 67,54 mmHg; 76,3% v/v de benceno **b)** 23,7% benceno **c)** 48,9 mmHg

RESOLUCIÓN 5.22

a) SH_2 = 61,6%; CH_3OH = 38,4%

b) 4,634 NL

c) 0 NL

d) **d.1)** SH_2 = 93,4%; CH_3OH = 6,6%
d.2) 40,99 NL

RESOLUCIÓN 5.23

0,07 (0 °C) y 0,037 (30 °C)

RESOLUCIÓN 5.24

(0,5)	0,8	80	1200	300	**(750)**
(0,5)	0,9	90	270	**(30)**	150
(0,5)	**(0,2)**	**(20)**	200	800	500

RESOLUCIÓN 5.25

a) CO_2 = 80%; CH_3OH = 20%; 3,732 NL

b) CO_2 = 93,4%; CH_3OH = 6,6%; 13,055 NL

RESOLUCIÓN 5.26

a) 500

b) 0,083

c) 24,81

d) 397,6 atm · mol de A/mol de B

RESOLUCIÓN 5.27

a) $x_{O_2} = 6{,}83 \cdot 10^{-4}$; $x_{CO_2} = 0{,}0193$; $x_{H_2O} = 0{,}98$

b) $y_{O_2} = 0{,}1539$; $y_{CO_2} = 0{,}8453$; $y_{H_2O} = 7{,}9 \cdot 10^{-4}$

c) 14,37

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 5.28

a) 1,061 y 0,99088 atm

b) 0,11916 mL

c) N_2 = 84,33%; CO_2 = 6,165%; O_2 = 5,771%; H_2O = 3,181

d) P = 0,8339 atm

Gas: N_2 = 0,0294 mol; $CO_2 = 1{,}3136 \cdot 10^{-3}$ mol; $O_2 = 2{,}087 \cdot 10^{-3}$ mol; $H_2O = 1{,}293 \cdot 10^{-3}$ mol

Líquido: $N_2 = 4{,}99 \cdot 10^{-3}$ mol; $CO_2 = 1{,}188 \cdot 10^{-3}$ mol; $O_2 = 2{,}573 \cdot 10^{-4}$ mol

e) 42989,29 L

© ITES-Paraninfo

6

En este capítulo...

6.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Equilibrio químico I

© ITES-Paraninfo

6.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Ley de acción de masas:

La mayoría de las reacciones químicas son reversibles, es decir, además de reaccionar los **reactivos** para dar **productos,** los **productos,** a medida que se van formando, pueden a su vez reaccionar entre sí para dar **reactivos.**

Cuando se inicia una reacción, la velocidad de reacción **directa** (velocidad a la que reaccionan los reactivos, v_d = **variación de la concentración de reactivos respecto al tiempo, mol/L·s**) va disminuyendo a medida que las concentraciones de los reactivos disminuyen, mientras que la velocidad de reacción **inversa** (velocidad a la que reaccionan los productos, v_i = **variación de la concentración de productos respecto al tiempo, mol/L·s**) va aumentando a medida que se van formando los productos. De esta forma, llegará un momento en que las dos velocidades se igualen. A partir de ese momento, las concentraciones de reactivos y productos permanecen invariables en el tiempo; se dice entonces que se ha alcanzado el **equilibrio**. Este equilibrio es un equilibrio dinámico, es decir, las reacciones (directa e inversa) no finalizan, sino que se siguen produciendo, pero a igual velocidad.

Velocidad (neta) de reacción:

La velocidad neta de una reacción elemental es la diferencia entre la velocidad directa y la velocidad inversa: $v = v_d - v_i$. Lógicamente, en el equilibrio la velocidad neta de reacción es cero.

Para una reacción genérica elemental (reacción que transcurre en una sola etapa): $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$, las velocidades de reacción directa e inversa vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$v_d = k_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b \qquad v_i = k_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

donde k_d y k_i son las denominadas constantes de velocidad directa e inversa, respectivamente.

La velocidad de reacción depende de: la **concentración** (o **presión parcial** cuando la reacción es en fase gas) de reactivos y/o productos, **temperatura,** naturaleza de reactivos y/o productos, naturaleza del disolvente y de la presencia o ausencia de **catalizadores. No** depende de los valores de la $K_{\text{equilibrio}}$. La constante de velocidad depende de la **temperatura** y de la naturaleza de la reacción. **No** depende de la concentración (presión parcial) de reactivos y/o productos.

Para una reacción elemental, en el equilibrio se cumple que $v_d = v_i$,

$$v_d = k_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b = v_i = k_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad \Rightarrow \quad \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^d \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{\text{equilibrio}} = K_c$$

Esta expresión constituye la llamada **ley de acción de masas,** que también se cumple cuando la reacción no es elemental, sólo que en este caso la $K_{\text{equilibrio}} \neq k_d/k_i$.

Para una reacción dada, la K depende exclusivamente de la temperatura, es decir, una variación de temperatura produce una variación de la K, y mientras la temperatura permanezca constante la K no varía.

Cuando las concentraciones de reactivos y/o productos se expresan en forma de concentraciones molares, la K se denomina K_c y es la que se suele utilizar para disoluciones acuosas diluidas.

Cuando la reacción elemental transcurre en fase gas, se suelen utilizar las presiones parciales en lugar de las concentraciones molares (recuérdese que $P_A = [A] \cdot R \cdot T$):

$$v_d = k_d \cdot P_A^a \cdot P_B^b = v_i = k_i \cdot P_C^c \cdot P_D^d \quad \Rightarrow \quad \frac{k_d}{k_i} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_{\text{equilibrio}} = K_P$$

© ITES-Paraninfo

Lógicamente, K_p y K_c están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Δn = incremento del número de moles = (c + d) − (a + b).
a, b, c, d = coeficientes estequiométricos de la ecuación química

A veces se utiliza también una **pseudoconstante** de equilibrio en función de las fracciones molares de reactivos y productos. Para el caso de reacciones en fase gas se define la K_y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K_y = \frac{y_C^c \cdot y_D^d}{y_A^a \cdot y_B^b} \quad \text{(para reacciones en fase gas)}$$

siendo y_i las fracciones molares de reactivos y productos en fase gas.

Lógicamente, existen relaciones entre K_y, K_c y K_p:

$$K_p = K_y \cdot (P_T)^{\Delta n} \qquad K_y = K_c \cdot (V_{\text{molar}})^{\Delta n} = K_c \cdot (R \cdot T/P_T)^{\Delta n}$$

Principio de Le Chatelier:

Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, toda variación en alguno de los factores que influyen en el mismo produce un desplazamiento del proceso para alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

También se puede enunciar diciendo que cuando un sistema se encuentra en equilibrio y se le somete a una perturbación, el equilibrio evoluciona en el sentido de contrarrestar dicha perturbación.

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 6.1. En un recipiente de 10 L se ponen 208,5 g de pentacloruro de fósforo; se calienta a 360 °C, provocando la descomposición de dicho compuesto según la siguiente reacción endotérmica: $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$, cuya constante de equilibrio K_c = 0,010 mol/L a 360 °C. Se pide:

a) La composición, α, P_T, y las presiones parciales en el equilibrio a 360 °C.

b) Las concentraciones en el equilibrio y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio alcanzado a 360 °C si sobre el equilibrio anterior [apartado a)]:

1. Se agrega 1 mol de PCl_5 a V = cte.

2. Se agrega 1 mol de Cl_2 a V = cte.

3. Se reduce el volumen del recipiente a 5 L.

4. Se calienta hasta 627 °C en que K_c = 6,31 mol/L, a V = cte.

c) Se dispone de un reactor de laboratorio continuo y tubular al que se alimenta con un caudal de 1 mol/min de $PCl_5(g)$ y se hace operar a P = 10 atm y t = 360 °C = constante; supuesto equilibrio a la salida del reactor, determine el caudal de gas de salida en mol/min y su composición en % volumen.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

n_0 = N.º de moles iniciales de PCl_5 = g/PM = 208,5/208,5 = 1 T = 360 + 273 = 633 K

$[PCl_5]_0$ = concentración inicial de PCl_5 = n_0/V = 1/10 = 0,1 mol/L

a)

		$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows PCl_3(g)$	$+ Cl_2(g)$
Cantidades iniciales	i	0,1	–	–
Cantidades reaccionantes/formadas	r	x	x	x
Cantidades finales (en el equilibrio)	f	$0,1 - x$	x	x

K_c (360 °C) = 0,01 mol/L = $x^2/(0,1 - x)$ ⇒ x = 0,027 mol/L, luego:

$[PCl_5]$ = 0,073 $[PCl_3] = [Cl_2]$ = 0,027

α = tanto por uno de PCl_5 que se ha disociado. Para calcular α en tanto por ciento se puede aplicar la siguiente fórmula:

α = 100 · (cantidad disociada de reactivo/cantidad total de reactivo)

La «cantidad» se puede expresar en gramos, moles, concentración, presión parcial, etc. En este caso: α = 100 · (0,027/0,1) = 27,015%.

Al ser $P_i = [i] \cdot R \cdot T$:

$P(PCl_5) = (0,1 - 0,027) \cdot 0,082 \cdot 633 = 3,789$ atm

$P(PCl_3) = P(Cl_2) = 0,027 \cdot 0,082 \cdot 633 = 1,401$ atm

$P_T = \Sigma P_i = 3,789 + 1,401 + 1,401 = 6,59$ atm

% v/v $(PCl_5) = 100 \cdot [P(PCl_5)/P_T] = 57,48\%$

% v/v $(PCl_3) = 100 \cdot [P(PCl_3)/P_T] = 21,26\%$

% v/v $(PCl_3) = 100 \cdot [P(Cl_2)/P_T] = 21,26\%$

b) **1.** Primera forma de resolverlo:

Si se agrega un mol de PCl_5 al equilibrio anterior, la nueva concentración inicial de PCl_5 aumentará en 1/10 = 0,1 mol/L

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$
i	0,1 + 0,073		0,027		0,027
r	x		x		x
f	$0,173 - x$		$0,027 + x$		$0,027 + x$

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al agregar más PCl_5 el equilibrio se desplaza de forma que disminuya la concentración de PCl_5, es decir, se desplaza a la derecha, con lo cual, $x > 0$.

K_c(360 °C) = 0,01 = $(0,027 + x)^2/(0,173 - x)$ ⇒ x = 0,0137 mol/L, luego:

$[PCl_5]$ = 0,16 mol/L $[PCl_3] = [Cl_2]$ = 0,04 mol/L

α = 100 · (cantidad disociada de reactivo/cantidad total de reactivo). En este caso:

cantidad disociada de PCl_5 = cantidad total de PCl_5 – cantidad de PCl_5 en el equilibrio

cantidad total de PCl_5 = 2 moles (primero se añadió 1 mol y posteriormente otro)

cantidad de PCl_5 en el equilibrio = $V \cdot M$ = 10 L · 0,16 mol/L = 1,6 mol

$\alpha = 100 \cdot (2 - 1,6)/2 = 20\%$

© ITES-Paraninfo

1. Segunda forma de resolverlo:

El equilibrio no depende del camino recorrido para alcanzarlo, es decir, se alcanza la misma situación de equilibrio añadiendo un mol de PCl_5 y posteriormente otro mol de PCl_5 que añadiendo directamente dos moles de PCl_5($[PCl_5]_0 = n_0/V = 2/10 = 0{,}2$), luego:

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows PCl_3(g)$	$+ Cl_2(g)$
i	0,2	–	–
r	x	x	x
f	$0{,}2 - x$	x	x

$K_c(360\,°C) = 0{,}01 = x^2/(0{,}2 - x) \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}04$ mol/L, luego:

$$[PCl_5] = 0{,}16 \text{ mol/L} \qquad [PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}04 \text{ mol/L}$$

$\alpha = 100 \cdot (0{,}04/0{,}2) = 20\%$

2. Primera forma de resolverlo:

Si se agrega un mol de Cl_2 al equilibrio inicial [apartado a)], la nueva concentración inicial de Cl_2 aumentará en $1/10 = 0{,}1$ mol/L.

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows PCl_3(g)$	$+ Cl_2(g)$
i	0,073	0,027	0,1 + 0,027
r	x	x	x
f	$0{,}073 - x$	$0{,}027 + x$	$0{,}127 + x$

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al agregar más Cl_2 el equilibrio se desplaza de forma que disminuya la concentración de Cl_2, es decir, se desplaza a la izquierda, con lo cual, $x < 0$.

$$K_c(360\,°C) = 0{,}01 = (0{,}027 + x) \cdot (0{,}127 + x)/(0{,}073 - x) \quad \Rightarrow \quad x = -0{,}0186 \text{ mol/L}$$

La segunda solución de esta ecuación de segundo grado en x, ($x = -0{,}1454$), es imposible ya que significaría que ha reaccionado más Cl_2 del que había inicialmente.

$$[PCl_5] = 0{,}0916 \text{ mol/L} \qquad [PCl_3] = 0{,}0084 \text{ mol/L} \qquad [Cl_2] = 0{,}1084 \text{ mol/L}$$

$\alpha = 100 \cdot$ (cantidad disociada de reactivo/cantidad total de reactivo). En este caso:

$\alpha = 100 \cdot (1 - 10 \cdot 0{,}0916)/1 = 8{,}4\%$

2. Segunda forma de resolverlo:

El equilibrio alcanzado es igual al que se alcanzaría si inicialmente se hubiesen añadido 1 mol de PCl_5 y 1 mol de Cl_2:

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows PCl_3(g)$	$+ Cl_2(g)$
i	0,1	–	0,1
r	x	x	x
f	$0{,}1 - x$	x	$0{,}1 + x$

$K_c(360\,°C) = 0{,}01 \text{ mol/L} = (0{,}1 + x) \cdot x/(0{,}1 - x) \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}0084$ mol/L, luego:

$$[PCl_5] = 0{,}0916 \text{ mol/L} \qquad [PCl_3] = 0{,}0084 \text{ mol/L} \qquad [Cl_2] = 0{,}1084 \text{ mol/L}$$

© ITES-Paraninfo

$\alpha = 100 \cdot$ (cantidad disociada de reactivo/cantidad total de reactivo). En este caso:

$\alpha = 100 \cdot (0{,}0084/0{,}1) = 8{,}4\%$

3. Primera forma de resolverlo:

Si al equilibrio inicial [apartado a)] se le reduce el volumen a la mitad, en ese instante las concentraciones se duplican:

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
i	$2 \cdot 0{,}073$		$2 \cdot 0{,}027$		$2 \cdot 0{,}027$
r	x		x		x
f	$2 \cdot 0{,}073 - x$		$2 \cdot 0{,}027 + x$		$2 \cdot 0{,}027 + x$

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al disminuir el volumen, el equilibrio se desplaza en el sentido de «vaciar» dicho volumen, es decir, de forma que disminuya el número de moles, esto es, se desplaza a la izquierda, con lo cual, $x < 0$. También se puede razonar diciendo que si el volumen disminuye, la presión aumenta, por lo cual el equilibrio se desplaza de forma que disminuya la presión, es decir, a donde haya menor número de moles (a la izquierda).

$K_c(360\,°C) = 0{,}01$ mol/L $= (2 \cdot 0{,}027 + x)^2/(2 \cdot 0{,}073 - x) \Rightarrow x = -0{,}014$ mol/L.

$[PCl_5] = 0{,}16$ mol/L $\quad [PCl_3] = 0{,}04$ mol/L $\quad [Cl_2] = 0{,}04$ mol/L

3. Segunda forma de resolverlo:

Puede observarse que el resultado es idéntico al del apartado b).1, ya que en dicho apartado se partía de dos moles de PCl_5 en un $V = 10$ L ($[PCl_5]_0 = 0{,}2$) y ahora se parte de un mol de PCl_5 en un $V = 5$ L ($[PCl_5]_0 = 0{,}2$), que son dos situaciones equivalentes y conducen a la misma situación final de equilibrio.

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
i	0,2		–		–
r	x		x		x
f	$0{,}2 - x$		x		x

$K_c(360\,°C) = 0{,}01$ mol/L $= x^2/(0{,}2 - x) \Rightarrow x = 0{,}04$ mol/L, luego:

$[PCl_5] = 0{,}16$ mol/L $\quad [PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}04$ mol/L

$\alpha = 100 \cdot (0{,}2 - 0{,}16/0{,}2) = 20\%$

4. Por tratarse de una reacción endotérmica, el suministro de calor (aumento de la temperatura) hace que la reacción se desplace a la derecha. De hecho, la constante de equilibrio a 627 °C es mucho mayor que a 360 °C.

Este apartado se resuelve igual que el apartado a) sin más que cambiar el valor de K_c:

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
i	0,1		–		–
r	x		x		x
f	$0{,}1 - x$		x		x

$K_c(627\,°C) = 6{,}31$ mol/L $= x^2/(0{,}1 - x) \Rightarrow x = 0{,}0985$ mol/L, luego:

$[PCl_5] = 0{,}015$ mol/L $\quad [PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}0985$ mol/L $\quad \alpha = 100 \cdot (0{,}0985/0{,}1) = 98{,}5\%$

© ITES-Paraninfo

c) Para la resolución de este apartado conviene utilizar la siguiente ecuación:

$$K_p = K_y \cdot (P_T)^{\Delta n}$$

En este caso:

$P_T = 10$ atm $\quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0{,}01 \cdot (0{,}082 \cdot 633)^1 = 0{,}51906$ atm

	$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows PCl_3(g)$	$+ Cl_2(g)$	
i	1 mol/min	–		
r	x	x	x	
f	$1 - x$	x	x	$n_T = 1 - x + x + x = 1 + x$

$y_{PCl_5} = (1 - x)/(1 + x) \qquad y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = x/(1 + x) \qquad K_y = x^2/(1 - x^2)$

$0{,}51906 = x^2/(1 - x^2) \cdot 10^1 \qquad x = 0{,}2221$

Caudal de salida $= n_T = 1{,}2221$ mol/min

% v/v $PCl_5 = 100 \cdot y_{PCl_5} = 63{,}66\%$

% v/v PCl_3 = % v/v $Cl_2 = 18{,}17\%$

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 6.1. La constante de equilibrio K_c de la reacción $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$ vale 0,10 a 690 K. ¿Cuál será la presión de equilibrio de cada sustancia en una mezcla inicial preparada por la combinación de 0,50 moles de CO_2 y 0,50 moles de H_2 en un frasco de 5 L a 690 K?

▶ 6.2. A 70,2 °C y 1 atm, 1 mol de $N_2O_4(g)$ ocupa, al disociarse parcialmente en NO_2, 46,6 L. Calcule:

a) α (grado de disociación), K_c y K_p.

b) Variación de α, si a la mezcla en equilibrio se le añade N_2 (gas inerte) sin modificar V ni T.

c) Ídem, si el N_2 se añade a P y T ctes. hasta que $V = 100$ L.

▶ 6.3. A 49,8 °C y 1 atm el N_2O_4 se disocia en un 40% en NO_2. Halle el grado de disociación a 10 atm y a la misma T.

▶ 6.4. En el proceso: $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$ se parte de una mezcla estequiométrica de HCl y O_2. Determine:

a) K_p en función del tanto por uno (α) de HCl transformado y de la presión total.

b) K_p a 340 °C sabiendo que se transforma el 83% del HCl a 1 atm.

c) Una expresión del α de HCl transformado, si en lugar de O_2 puro se utiliza aire en las mismas condiciones de T y P.

© ITES-Paraninfo

▶ 6.5. Se encontró que una mezcla en equilibrio: $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftarrows SO_3(g) + NO(g)$ contiene 0,6 moles de SO_2, 0,2 de NO_2, 0,8 de SO_3 y 0,3 de NO en un recipiente de 1 L. ¿Cuántos moles de NO_2 deben añadirse al recipiente para aumentar la concentración de NO en equilibrio a 0,5 mol/L?

▶ 6.6. En la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto, los gases procedentes del horno de pirita tienen la composición (% v/v) siguiente: $SO_2 = 7{,}8 O_2 = 10{,}8 N_2 = 81{,}4$, y ésta es la mezcla gaseosa que entra en el reactor donde el dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre. El reactor se mantiene a la temperatura de 500 °C y a una presión de 760 mmHg. Calcule la composición de los gases que salen del reactor suponiendo que se alcanza el equilibrio. Suponga una mezcla de gases ideales. La cte. de equilibrio de la reacción: $SO_2(g) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows SO_3(g)$, a 500 °C vale 85 $atm^{-1/2}$.

▶ 6.7. Considere la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$. Si una mezcla estequiométrica de 3 moles de N_2 y 9 moles de H_2 se calienta en un matraz de 1 L hasta 650 °C, se encuentra que en el equilibrio la reacción se ha completado en un 71%. Se pide:

a) Determe las concentraciones de equilibrio en mol/L.

b) Calcule la constante de equilibrio K_c.

c) ¿Cuántos moles de NH_3 deben añadirse para aumentar la concentración de equilibrio de H_2 a 3,60 M?

▶ 6.8. El bisulfuro de amonio se disocia según la reacción $NH_4SH(s) \rightleftarrows NH_3(g) + SH_2(g)$, siendo la presión de equilibrio de los productos de la disociación a 25 °C de 500 mmHg. Se pide:

a) Determine la constante de equilibrio K_p.

b) La presión total en el nuevo estado de equilibrio que se alcanza después de introducir 300 mmHg de amoníaco en el recipiente que contiene bisulfuro de amonio a 25 °C.

▶ 6.9. Se calientan 63,5 g de HI(g) a 490 °C en un recipiente de 4,5 L, y se establece el siguiente equilibrio:

$$2HI(g) \rightleftarrows H_2(g) + I_2(g) \qquad K_c(490\,°C) = 2{,}18 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/L}.$$

Se pide:

a) Composición volumétrica, presión total y presiones parciales en el equilibrio.

b) Moles de I_2 que deben ser añadidos al recipiente para disminuir la concentración de H_2 a la mitad del valor obtenido en el equilibrio del apartado anterior.

▶ 6.10. Para la reacción en fase gaseosa: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\ HI(g)$, las concentraciones, en mol/L, encontradas a 490 °C en cierto experimento son:

$$[H_2] = 8{,}62 \cdot 10^{-4}\ [I_2] = 2{,}63 \cdot 10^{-3}\ [HI] = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$$

a) Calcule K_c para el equilibrio tal como está escrito.

b) ¿Cuál será el valor de K_c para la reacción $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$?

© ITES-Paraninfo

▶ 6.11. Un mol de H_2 y un mol de I_2 se calientan a 490 °C en un volumen de 1 L.

a) ¿Cuáles serán las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio. (*Nota:* A esa temperatura, K_c para la reacción $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ vale 45,9.)

b) A continuación se le añaden 0,200 moles de H_2 y se mantienen constantes el volumen y la temperatura. ¿Cuáles serán las concentraciones en el nuevo equilibrio?

▶ 6.12. El $N_2O_4(g)$ a 30 °C, está en equilibrio con el NO_2 según la ecuación: $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2\ NO_2(g)$. Una concentración inicial de $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} de $N_2O_4(g)$ está, en el equilibrio, disociada un 33,5%. Calcúlese el valor de K_c para esta reacción. ¿Cuál sería el grado de disociación para una concentración inicial de $N_2O_4(g)$ de $2{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol/L?

▶ 6.13. A la temperatura de 257 °C, en el equilibrio: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ la constante termodinámica del equilibrio, K, tiene un valor de 100. Calcúlense las concentraciones en el equilibrio de las tres sustancias presentes cuando se introducen 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2 dentro de un volumen de

a) 1 L.

b) 2 L.

Demuestre cómo afecta el cambio de volumen a la posición del equilibrio, calculando en cada caso el porcentaje de conversión del nitrógeno en amoníaco.

▶ 6.14. Se introducen 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2 en un volumen de 1 L y se les permite alcanzar el equilibrio a 257 °C. La presión de equilibrio es 102,5 atm. Calcúlense las concentraciones en el equilibrio y K_c para el equilibrio: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$.

▶ 6.15. El equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$ se establece calentando 10,4 g de PCl_5 a 150 °C en un recipiente de 1 L de volumen.

a) Calcúlense las concentraciones en el equilibrio, el valor de K_c y el porcentaje de disociación del PCl_5, sabiendo que la presión en el equilibrio es de 1,91 atm.

b) Si la mezcla anterior se comprime hasta un $V = 0{,}5$ L. ¿Qué ocurre? Calcúlense las concentraciones en el equilibrio y el % de disociación de PCl_5. ¿Cuál es la P en el equilibrio?

▶ 6.16. A la temperatura de 1000 K, el valor de la constante K_c del equilibrio en fase gaseosa:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3, \text{ es de } 2{,}00 \cdot 10^{-2}\ (\text{mol/L})^{-2}$$

¿Cuál es el valor de K_p?

▶ 6.17. Para la reacción $H_2O(g) \rightleftarrows H_2(g) + 1/2O_2(g)$, K_p tiene el valor $1{,}59 \cdot 10^{-5}$ atm$^{1/2}$ a 1500 °C. ¿Cuál es el valor de K_c?

© ITES-Paraninfo

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 6.1

$P(CO) = P(H_2O) = 1{,}36$ atm; $P(CO_2) = P(H_2) = 4{,}3$ atm

RESOLUCIÓN 6.2

a) 0,656 0,1074 mol/L 3,0225 atm

b) α no varía

c) $\alpha = 0{,}776$

RESOLUCIÓN 6.3

$\alpha = 0{,}1367$

RESOLUCIÓN 6.4

a) $K_p = [\alpha^4 \cdot (5 - \alpha)]/[16 \cdot (1 - \alpha)^5 \cdot P]$ atm^{-1}

b) K_p(atm) = 871 atm^{-1}

c) $871 = [\alpha^4 \cdot (8{,}76 - \alpha)]/[16 \cdot (1 - \alpha)^5 \cdot P]$

RESOLUCIÓN 6.5

0,625 mol NO_2/L

RESOLUCIÓN 6.6

% v/v SO_2 = 0,33 % v/v O_2 = 7,33 % v/v SO_3 = 7,78 % v/v N_2 = 84,56

RESOLUCIÓN 6.7

a) $[N_2] = 0{,}87$ mol/L $[H_2] = 2{,}61$ mol/L $[NH_3] = 4{,}26$ mol/L

b) 1,17 (mol/L)$^{-2}$

c) 4,49 mol

RESOLUCIÓN 6.8

a) $K_p = 6{,}25 \cdot 10^4$ mmHg^2 **b)** $P = 583{,}2$ mmHg

RESOLUCIÓN 6.9

a) % v/v H_2 = % v/v I_2 = 11,4 % v/v HI = 77,1 $P = 6{,}95$ atm
$P(H_2) = P(I_2) = 0{,}795$ atm P(HI) = 5,361 atm

b) 0,122 mol

RESOLUCIÓN 6.10

a) $K_c = 45{,}9$ **b)** $K'_c = 2{,}18 \cdot 10^{-2}$

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 6.11

a) $[H_2] = [I_2] = 0{,}228$ mol/L $[HI] = 1{,}544$ mol/L

b) $[H_2] = 0{,}366$ mol/L $[I_2] = 0{,}166$ mol/L $[HI] = 1{,}668$ mol/L

RESOLUCIÓN 6.12

$K_c = 6{,}75 \cdot 10^{-3}$ mol/L $\alpha = 25{,}2\%$

RESOLUCIÓN 6.13

a) $[N_2] = 0{,}178$ mol/L $[H_2] = 0{,}534$ mol/L $[NH_3] = 1{,}64$ mol/L
conversión = 82,2%

b) $[N_2] = 0{,}121$ mol/L $[H_2] = 0{,}363$ mol/L $[NH_3] = 0{,}758$ mol/L
conversión = 75,8%

RESOLUCIÓN 6.14

$[N_2] = 0{,}178$ mol/L $[H_2] = 0{,}534$ mol/L $[NH_3] = 1{,}644$ mol/L $K_c = 100$

RESOLUCIÓN 6.15

a) $[PCl_5] = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol/L $[PCl_3] = [Cl_2] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L $K_c = 5{,}55 \cdot 10^{-4}$ mol/L
$\alpha = 10\%$

b) $[PCl_5] = 9{,}28 \cdot 10^{-2}$ mol/L $[PCl_3] = [Cl_2] = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/L $\alpha = 7{,}2\%$
$P = 3{,}73$ atm

RESOLUCIÓN 6.16

$K_p = 2{,}96 \cdot 10^{-6}$ atm^{-2}

RESOLUCIÓN 6.17

$K_c = 1{,}32 \cdot 10^{-6}$ mol$^{1/2}$/L$^{1/2}$

© ITES-Paraninfo

7

En este capítulo...

7.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Termoquímica II

© ITES-Paraninfo

7.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Actividad, *a*:

La actividad es una medida de la tendencia a reaccionar de una sustancia en un cierto estado en comparación con la que tendría en un estado de referencia (condiciones normales o estándar). Si el comportamiento es ideal, la actividad se define como:

Gases: $a = P/P^o$, (P^o = 1 atm en condiciones normales)
Disoluciones diluidas: $a = [\ ]/[\ ]^o$, ($[\ ]^o$ = 1 mol/L en condiciones normales)
Líquidos y sólidos puros: $a = 1$

Entropía:

La entropía de un sistema es una magnitud que está relacionada con el grado de desorden de dicho sistema (interpretación molecular). El incremento de entropía es una medida de la irreversibilidad (espontaneidad) de los procesos. El incremento de entropía, ΔS, de un sistema viene dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta S = S_a - S_b \equiv \int_a^b \frac{dq_{rev}}{T}$$

La entropía es una función de estado o de punto (el ΔS de un sistema no depende del camino recorrido, sino sólo de los estados inicial y final). La entropía tiene un valor característico para cada sustancia en un estado determinado.

El Segundo Principio de la Termodinámica:

En un sistema aislado el incremento de entropía es siempre $\geqslant 0$. En el universo la entropía siempre aumenta. Un proceso es espontáneo si hace que aumente la entropía del universo.

El Tercer Principio: entropías absolutas:

La entropía de las sustancias puras, en estado sólido, a 0 K, es cero (no se puede tener menor entropía). Se puede definir, así, una escala de entropías absolutas normales:

$S^o_{298}(A)$ = entropía absoluta de un mol de sustancia A (pura) en condiciones normales a 298 K.

Nota: El superíndice ^{o} significa **condiciones normales o estándar,** es decir que las actividades de todas las especies implicadas valen la unidad ($a = 1$). El superíndice ^{o} no significa que la temperatura sea una temperatura determinada, si bien los valores de entropía tabulados son los correspondientes a 298 K.

Los valores de las entropías de los iones en disolución (acuosa) se referencian a la entropía del ion $H^+(ac)$ en condiciones normales ($[H^+] = 1$), que, por convenio, se toma:

$$S^o(H^+(ac)) = 0$$

Variaciones de entropía en reacciones químicas:

Para una reacción química normal: reactivos → productos, el incremento de entropía normal de reacción, a 298 K, $\Delta S^o_r(298)$, se calcula mediante:

$$\Delta S^o_r(298) = [\Sigma\ S^o(298)]_{productos} - [\Sigma\ S^o(298)]_{reactivos}$$

Entropía normal de formación, ΔS^o_f:

Diferencia de S^o entre un compuesto y sus elementos constituyentes en condiciones normales. Al igual que con las entalpías, también se cumple que:

$$\Delta S^o_r(298) = [\Sigma\ S^o_f(298)]_{productos} - [\Sigma\ S^o_f(298)]_{reactivos}$$

© ITES-Paraninfo

Energía libre: el criterio de espontaneidad:

Todos los sistemas tienen una tendencia a evolucionar hacia estados de **menor energía (entalpía) y mayor entropía**.

Se define una nueva variable que engloba las dos tendencias anteriores: **la energía libre de Gibbs, *G*:**

$$G = H - TS \text{ (en realidad se llama } \textbf{entalpía libre}\text{)}$$

Definido un proceso, a P y T constantes, en el que se produce una variación de energía libre, ΔG, si:

$\Delta G < 0 \rightarrow$ el proceso será espontáneo

$\Delta G = 0 \rightarrow$ estado de equilibrio. Estados inicial y final en equilibrio

$\Delta G > 0 \rightarrow$ el proceso no será espontáneo (lo será el proceso inverso)

Variaciones de energía libre:

Un sistema que evoluciona desde un estado 1 a otro estado 2, sufre un ΔG que viene dado por:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2S_2) - (H_1 - T_1S_1) = (H_2 - H_1) - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$\text{si } T \text{ es constante:} \qquad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Energía libre normal de formación, ΔG_f^o:

Variación de energía libre cuando los elementos constituyentes se transforman en un mol de compuesto, todos en condiciones normales:

$$\Delta G_f^o = \Delta H_f^o - 298 \cdot \Delta S_f^o$$

ΔG_f^o es un indicador de la estabilidad termodinámica de un compuesto (cuanto menor o más negativa sea la ΔG_f^o de un compuesto, más estable será).

Al igual que las ΔH_f^o, las ΔG_f^o de los elementos en sus formas más estables, en condiciones estándar, son 0.

Energía libre normal de reacción, ΔG_r^o:

Se puede calcular de dos formas:

a) $\Delta G_r^o(298) = [\Sigma\ \Delta G_f^o(298)]_{\text{productos}} - [\Sigma\ \Delta G_f^o(298)]_{\text{reactivos}}$

b) $\Delta G_r^o(298) = \Delta H_r^o(298) - 298 \cdot \Delta S_r^o(298)$

Variación de ΔG^o de reacción con la temperatura:

$$\Delta G_r^o(T) = \Delta H_r^o(298) - T \cdot \Delta S_r^o(298)$$

Se supondrá que ni la entalpía de reacción ni la entropía de reacción varían con la temperatura y, por tanto, son las mismas a una temperatura T que a 298 (realmente sí varían con la temperatura, pero de forma moderada).

Variación de ΔG_r con la actividad (presión o concentración):

Para una reacción genérica: aA + bB → cC + dD, se verifica, a T constante:

$$\Delta G_r(T) = \Delta G_r^o(T) + RT \ln a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b = \Delta G_r^o(T) + RT \ln Q$$

Q = cociente de reacción

© ITES-Paraninfo

Energía libre y constante de equilibrio:

En el equilibrio $Q = K$ y $\Delta G_r(T) = 0 = \Delta G_r^o(T) + RT \ln K$

$$\Delta G_r^o(T) = -RT \ln K$$

K es la constante termodinámica del equilibrio, y es la relación entre el producto de las actividades de los productos y el producto de las de los reactivos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, cuando reactivos y productos se encuentran en equilibrio. Es adimensional y característica de cada proceso, dependiendo sólo de la temperatura. K es tanto mayor (equilibrio más desplazado hacia la derecha) cuanto más pequeña sea $\Delta G_r^o(T)$.

Para reacciones homogéneas en disolución acuosa diluida: $K = K_c$

Para reacciones homogéneas en fase gas: $K = K_p$

Equilibrios heterogéneos:

Se tratan igual que los equilibrios homogéneos, teniendo presente que la actividad de los sólidos y líquidos puros es constante (independiente de la cantidad que haya) e igual a la unidad.

Ley de Van't Hoff:

Conocida la constante de equilibrio K_1 a una temperatura T_1 permite conocer la nueva constante, K_2, a otra temperatura T_2:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 7.1. En un reactor de laboratorio de 2 L de capacidad, previamente evacuado, se introduce 1 mol de CO a 427 °C y un catalizador apropiado para que se produzca la siguiente reacción:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g) \qquad \Delta H_r^o = -91{,}07 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se introduce hidrógeno de forma que la presión, una vez alcanzado el equilibrio, es de 60 atm, formándose 0,01485 moles de metanol (g). Se pide:

a) Calcule la constante de equilibrio y la composición volumétrica en el equilibrio a 427 °C.

b) Calcule ΔG_r^o y ΔS_r^o a 427 °C.

Si después de alcanzado el equilibrio, desciende la temperatura a 25 °C, se pide:

c) Calcule la nueva constante de equilibrio, razonando previamente si será mayor o menor que en el caso anterior.

d) Calcule ΔG_r^o a 25 °C.

e) Calcule la presión total (atm) y la nueva composición volumétrica en el equilibrio a 25 °C.

f) Calcule $\Delta G_f^o[CH_3OH(g)]$.

Nota: Supóngase que ΔH_r^o y ΔS_r^o no varían con la temperatura, y que no se producen cambios de fase al descender la temperatura.

Datos: $\Delta G_f^o[CO(g)] = -137{,}15$ kJ/mol $\qquad R = 8{,}314$ J/mol · K $= 0{,}082$ atm · l/mol · K

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a)

	$CO(g)$	$+\ 2H_2(g)$	$\rightarrow\ CH_3OH(g)$
i (moles)	1	x	–
r	y	$2y$	y
f	$1 - y$	$x - 2y$	y

$y = 0{,}01485$ (dato del problema)

$n_T = 1 + x - 2y \qquad PV = nRT \qquad 60 \cdot 2 = (1 + x - 2y) \cdot 0{,}082 \cdot 700 \qquad x = 1{,}1203$

$x_i = n_i/n_T \qquad K_p = P_{CH_3OH}/(P_{CO} \cdot P^2_{H_2}) = [x_{CH_3OH}/(x_{CO} \cdot x^2_{H_2}) \cdot (P)^{-2} = 1{,}54 \cdot 10^{-5}\ atm^{-2}$

% v/v CO: 47,12 H_2: 52,17 CH_3OH: 0,71

b) $\Delta G^o_r = 64{,}48$ kJ/mol $\qquad \Delta S^o_r = -222{,}2$ J/K · mol

c) Aplicando directamente la ecuación de Van't Hoff: $K_p = 2{,}266 \cdot 10^4\ atm^{-2}$. Mayor K_p por ser exotérmica y descender la temperatura.

d) $\Delta G^o_r = -24{,}85$ kJ/mol.

e)

	$CO(g)$	$+\ 2H_2(g)$	$\rightarrow\ CH_3OH(g)$	
	n_{CO}	n_{H_2}	n_{CH_3OH}	a 427 °C
	$n_{CO} - z$	$n_{H_2} - 2z$	$n_{CH_3OH} + z$	a 25 °C

n_{Total}(a 25 °C) $= n_{CO} + n_{H_2} + n_{CH_3OH} - 2z = n_{Total}$(a 427 °C) $- 2z$

P = 28,705 atm % v/v CO: 43,97 H_2: 0,026 CH_3OH: 56,004

f) Conocidos $\Delta G^o_f[CO(g)]$, $\Delta G^o_f[H_2(g)]$ y ΔG^o_r, se calcula inmediatamente:

$$\Delta G^o_f[CH_3OH(g)] = -162 \text{ kJ/mol}$$

▶ 7.2. Dada la siguiente información (a 25 °C):

ΔH^o_f(kJ/mol)	0	0	338,0	65,7	−53,1	0	277,0	636,0	33,1
ΔG^o_f(kJ/mol)	0	0	298,0	65,6	−53,6	0	236,5	—	85,8
S^o(J/mol · K)	65,3	33,1	166,3	−99,6	66,5	32,0	167,7	—	14,6

Se pide:

a) Energía libre de sublimación del S.

b) Entropía de formación del CuS(s).

c) Potencial de reducción normal del par $Cu^{2+}/Cu(s)$.

d) Constante de equilibrio de la reacción: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

e) K_{ps} del CuS(s).

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a) Energía libre de sublimación del S:

$$S(s) \rightarrow S(g) \qquad \Delta G^{o}_{Subl} = 236{,}5 - 0 = +236{,}5 \text{ kJ/mol}$$

b) Entropía de formación del CuS(s):

$$S(s) + Cu(s) \rightarrow CuS(s) \qquad \Delta S^{o}_{f} = 66{,}5 - 33{,}1 - 32 = +1{,}4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

c) Potencial de reducción normal del par $Cu^{2+}/Cu(s)$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s) \qquad \Delta G^{o}_{Red} = 0 - 65{,}6 = -65{,}6 \text{ kJ/mol} = -2 \cdot F \cdot E^{o}$$

$$E^{o} = 65\,600/2 \cdot 96\,500 \text{ J/C} = +0{,}34 \text{ V}$$

d) Constante de equilibrio de la reacción a 25 °C: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

$$\Delta G^{o}_{Oxid} = +65{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad K = \exp(-65600/8{,}314 \cdot 298) = 3{,}2 \cdot 10^{-12}$$

e) K_{ps} del CuS(s) a 25 °C:

$$CuS(s) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \qquad \Delta G^{o}_{r} = 65{,}6 + 85{,}8 - (-53{,}6) = +205 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{ps} = \exp(-205\,000/8{,}314 \cdot 298) = 1{,}2 \cdot 10^{-36}$$

▶ 7.3. A partir de la información de las Tablas de Termoquímica,

a) Justifique si es espontánea o no a 25 °C y 1 atm la descomposición del HgO (s, rojo).

b) Calcule la constante del equilibrio anterior a 25 °C y a 500 °C.

c) Justifique por qué al alcanzar la temperatura un cierto valor cambia el signo de la espontaneidad de la reacción e indique a partir de qué temperatura y cuál será el valor de la constante de equilibrio en ese momento.

d) Calcule la proporción de Hg que se encontrará como metal en un recipiente vacío de 100 L, donde se introduce un mol del óxido, si se sabe que se ha alcanzado el equilibrio a 500 °C.

e) Para obtener Hg(l) a partir del óxido anterior se puede, además de calentar el HgO(s), reducirlo con C(s):

$$HgO(s) + C(s) \rightleftarrows Hg(l) + CO(g)$$

Compare ambas alternativas indicando a partir de qué temperaturas resultan ser espontáneos dichos procesos.

RESOLUCIÓN

Nota: La resolución no ha tenido en cuenta que el punto de ebullición normal del Hg es de 356,58 °C, con lo que la forma más estable del Hg a 500 °C y 1 atm es la gaseosa y no la líquida.

a)

	$2HgO(s)$	$\rightleftarrows$	$2Hg(l)$	$+ O_2(g)$	(I)
ΔH^{o}_{f}(kJ/mol)	−90,8		0	0	$\Delta H^{o}_{r} = +181{,}6$ kJ/mol
S^{o}(J/K · mol)	70,3		75,9	205	$\Delta S^{o}_{r} = +216{,}2$ J/K · mol
ΔG^{o}_{f}(kJ/mol)	−58,6		0	0	$\Delta G^{o}_{r} = +117{,}2$ kJ/mol

$\Delta G^{o}_{r} > 0 \Rightarrow$ No espontánea

© ITES-Paraninfo

b) $K_{298} = \exp(-\Delta G^o/R \cdot 298) = 2{,}86 \cdot 10^{-21}$

$$\Delta G^o_{773} = 181{,}6 - 773 \cdot 0{,}2162 = +14{,}477 \text{ kJ} \quad \Rightarrow \quad K_{773} = \exp(-\Delta G^o_{773}/R \cdot 773) = 0{,}105$$

c) $\Delta G^o_T = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o$. Para una reacción en la que: $\Delta H^o > 0$ y $\Delta S^o > 0$ resulta:

1. A T baja: $\Delta G^o_T > 0$ (No espontánea)

2. A T alta: $\Delta G^o_T < 0$ (Espontánea)

El cambio de espontaneidad se produce a una temperatura T^* tal que:

$$\Delta G^o_{T*} = \Delta H^o - T^* \cdot \Delta S^o = 0 \qquad T^* = \Delta H^o/\Delta S^o = 840 \text{ K } (567\,^oC)$$

En esas condiciones reactivos y productos están en equilibrio: $\Delta G^o{}_{T*} = 0 \quad \Rightarrow \quad K_{T*} = 1$

d) $K_{773} = 0{,}105 \text{ atm} = P_{O_2} = (n_{O_2} \cdot R \cdot T)/V$; $n_{O_2} = 0{,}105 \cdot 100/0{,}082 \cdot 773 = 0{,}166$ moles

$$n_{Hg} = 2 \cdot n_{O_2} = 0{,}331;\ n_{HgO} = 1 - 0{,}331 = 0{,}669;\ n_{Hg}/n_{HgO} \simeq 0{,}5$$

e)

	HgO(s) +	C(s) ⇄	Hg(l) +	CO(g)	(II)
ΔH^o_f(kJ/mol)	−90,8	0	0	−110,5	$\Delta H^o_r = -19{,}7$ kJ/mol
S^o(J/K · mol)	70,3	5,7	75,9	197,6	$\Delta S^o_r = 197{,}5$ J/K · mol
ΔG^o_f(kJ/mol)	−58,6	0	0	−137,1	$\Delta G^o_r = -78{,}5$ kJ/mol

$\Delta G^o_r < 0 \Rightarrow$ Espontánea a 25 °C; Además como: $\Delta H^o_r < 0$ y $\Delta S^o_r > 0 \Rightarrow$ Siempre espontánea.
La reacción (II) es espontánea a cualquier temperatura.
La reacción (I) sólo es espontánea a $T > 840$ K.

▶ 7.4. Dada la siguiente información (a 25 °C):

ΔH^o_f(kJ/mol)	0	0	338,0	65,7	−53,1	0	277,0	636,0	33,1
ΔG^o_f(kJ/mol)	0	0	298,0	65,6	−53,6	0	236,5	—	85,8
S^o(J/mol · K)	65,3	33,1	166,3	−99,6	66,5	32,0	167,7	—	14,6

Se pide:

a) Energía libre de sublimación del S:

$$S(s) \rightarrow S(g) \qquad \Delta G^o_{Subl} = 236{,}5 - 0 = +236{,}5 \text{ kJ/mol}$$

b) Entropía de formación del CuS(s):

$$S(s) + Cu(s) \rightarrow CuS(s) \qquad \Delta S^o_f = 66{,}5 - 33{,}1 - 32 = +1{,}4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

c) Potencial de reducción normal del par $Cu^{2+}/Cu(s)$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s) \qquad \Delta G^o_{Red} = 0 - 65{,}6 = -65{,}6 \text{ kJ/mol} = -2 \cdot F \cdot E^o$$

$$E^o = 65\,600/2 \cdot 96\,500 \text{ J/C} = +0{,}34 \text{ V}$$

© ITES-Paraninfo

d) Constante de equilibrio de la reacción a 25 °C: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

$$\Delta G^o_{Oxid} = +65{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad K = \exp(-65\,600/8{,}314 \cdot 298) = 3{,}2 \cdot 10^{-12}$$

e) K_{ps} del CuS(s) a 25 °C:

$$CuS(s) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \qquad \Delta G^o_r = 65{,}6 + 85{,}8 - (-53{,}6) = +205 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{ps} = \exp(-205\,000/8{,}314 \cdot 298) = 1{,}2 \cdot 10^{-36}$$

Nota: 1F = 96 500 C

▶ 7.5. La oxidación del Al por el perclorato amónico:

$$10Al(s) + 6NH_4ClO_4(s) \rightarrow 5Al_2O_3(s) + 3N_2(g) + 6HCl(g) + 9H_2O(g)$$

es una reacción que libera una enorme cantidad de energía, como lo evidencia el que la entalpía de la reacción valga −9998,2 kJ/mol a 25 °C.

a) Sabiendo que la entropía de la reacción anterior a 25 °C vale +2448 J/K · mol, determine la entropía absoluta del perclorato amónico. ¿A qué puede deberse un valor tan grande de la entropía de reacción? Justifíquelo.

$$\Delta S^o_r = 5 \cdot S^o[Al_2O_3(s)] + 3 \cdot S^o[N_2(g)] + 6 \cdot S^o[HCl(g)] + 9 \cdot S^o[H_2O(g)] - 6 \cdot S^o[NH_4ClO_4(s)] - 10 \cdot S^o[Al(s)] = +2448 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta S^o_r = 5 \cdot 50{,}9 + 3 \cdot 191{,}5 + 6 \cdot 186{,}8 + 9 \cdot 188{,}7 - 10 \cdot 28{,}3 - 6 \cdot S^o[NH_4ClO_4(s)] = +2448 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \qquad S^o[NH_4ClO_4(s)] = +152{,}8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

En la reacción se produce un enorme incremento del número de moles ($\Delta n = +18$) y la formación de especies en estado gaseoso, que justifica el valor de la entropía de reacción.

b) Determine la variación de la energía libre de la reacción a 25 °C y justifique a cuál de las dos temperaturas, 25 °C o 500 °C, será la reacción más espontánea.

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_r - 298 \cdot \Delta S^o_r = -9998{,}2 - 298 \cdot 2{,}448 = -10\,727{,}7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^o_{773} = \Delta H^o_r - 773 \cdot \Delta S^o_r \rightarrow \Delta G^o_{773} < \Delta G^o_{298} \rightarrow \text{Más espontánea a 500 °C}$$

Suponiendo que ΔH^o_r y ΔS^o_r no cambian con la temperatura, la reacción será espontánea a cualquier temperatura; pero el valor de ΔG^o_T será más negativo, y la reacción más espontánea cuando T sea más alta.

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 7.1. A la temperatura de ebullición normal del agua $\Delta H_{vap} = 9{,}72$ kcal/mol. Suponiendo que el volumen de 1 mol de agua líquida es insignificante y que el vapor de agua es un gas ideal, calcule q, w, ΔU^o, ΔS^o y ΔG^o para la vaporización reversible de 1 mol de agua a la presión constante de 1 atm y a la temperatura de 373 K.

© ITES-Paraninfo

▶ **7.2.** Indique si son o no espontáneas, a 25 °C y 1 atm, las siguientes reacciones:

a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftarrows 4NO(g) + 6H_20(l)$

b) $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2Fe(s) + 3H_2O(l)$

c) $Pb(s) + Br_2(l) \rightleftarrows Br_2Pb(s)$

d) $Ag_2O(s) \rightleftarrows 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$

Calcule el intervalo de temperatura en el que la reacción d) es espontánea.

Datos: $S^o(Ag_2O(s)) = 121{,}3$ J/mol · K $\qquad \Delta G_f^o(Ag_2O(s)) = -11{,}2$ kJ/mol

▶ **7.3.** Para la reacción $SO_2(g) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows SO_3(g)$, calcúlense ΔG^o y ΔH^o según los datos tabulados. Calcule además la constante de equilibrio a 298 K y a 600 K.

Datos:

ΔH_f^o(kcal/mol)	−94,45	−70,96	0
ΔG_f^o(kcal/mol)	−88,52	−71,79	0

▶ **7.4.** Para la reacción $BaSO_4(s) \rightleftarrows SO_4^{2-}(ac) + Ba^{2+}(ac)$, se conoce $\Delta H_r^o = 5800$ cal. El sulfato de bario ¿se hace más soluble en agua a medida que aumenta la temperatura? A 25 °C, el producto de solubilidad del sulfato de bario es $K_{ps} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$. ¿Cuál es el producto de solubilidad a 90 °C supuesto que ΔH^o de la reacción es constante?

▶ **7.5.** De la reacción en fase gaseosa: $2A + B \rightleftarrows C + D$ se conoce que es espontánea hasta los 1200 °C y que $\Delta H_r^o = -12{,}8$ kJ. Calcule:

a) ΔS^o y ΔG^o de la reacción a 298 K.

b) Constante de equilibrio a 800 K.

▶ **7.6.** Considere la reacción $NO_2(g) \rightleftarrows NO(g) + 1/2O_2(g)$, de la que se posee la siguiente información obtenida de la bibliografía:

$NO_2(g)$	8,09	12,39
$NO(g)$	21,60	20,72

Se pide:

a) Calcule ΔH^o y ΔG^o para la reacción considerada a 298 K.

b) Calcule la constante de equilibrio a 500 K.

© ITES-Paraninfo

c) Si en un matraz de 1 litro, previamente evacuado, se introduce 1 mol de $NO_2(g)$ y se mantiene el sistema a 500 K, ¿cuál es la presión (mmHg) y la composición (% v/v) cuando se alcanza el equilibrio?

d) Indique si aumentará o disminuirá el grado de descomposición del NO_2 al aumentar el volumen del sistema manteniéndolo a 500 K. Justifique la respuesta.

▶ 7.7. Dados los siguientes datos relativos a la acetona, calcule:

Acetona (vapor)	**−216,76**	**−152,58**
Acetona (líquida)	**−248,31**	**−155,55**

a) Presión de vapor de la acetona a 25 °C.

b) Presión de vapor de la acetona a 39,5 °C y compárela con el dato experimental de 400 mmHg.

c) Punto de bullición normal de la acetona (temperatura a la cual la presión de vapor de la acetona es igual a 1 atm), y compárelo con el dato tabulado de 56,5 °C.

▶ 7.8. Para el benceno se han encontrado los siguientes datos: P^o(26,1 °C) = 100 mmHg; P^o(60,6 °C) = = 400 mmHg. A partir de ellos se pide que calcule:

a) ΔG_r^o, ΔH_r^o y ΔS_r^o para el equilibrio: Benceno (líquido) ⇄ Benceno (vapor) a 25 °C.

b) P^o del benceno a 40 °C.

▶ 7.9. El hidrógeno se obtiene industrialmente haciendo reaccionar en fase gaseosa metano con vapor de agua. En el reactor se producen simultáneamente dos equilibrios:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \qquad K_{p1}$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 \qquad K_{p2}$$

a) Si se desea favorecer a la reacción 1, calcule el intervalo de temperatura en el que K_{p1} es mayor que K_{p2}.

b) Calcule K_{p1} a 1000 °C.

Datos:

ΔH_f^o(kJ/mol)	−110,53	−393,51	−74,50	−241,81
ΔG_f^o(kJ/mol)	−137,15	−394,37	−50,80	−228,58

© ITES-Paraninfo

▶ 7.10. **a)** Complete el siguiente cuadro a 25 °C:

ΔH_f^o (1)		0		−26,6	−39,7	−16,4	
ΔG_f^o (1)		0			−27,8	12,4	−85,8
S^o (2)	130,6	0	32,0	205,6	121		−14,6

(1) En kJ/mol.
(2) En J/mol · K

b) Calcule la constante de acidez del sulfuro de hidrógeno en su primera disociación a 25 °C:

$$SH_2(ac) \rightleftarrows SH^-(ac) + H^+(ac)$$

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 7.1

$q = 9720$ cal

$w = -741$ cal

$\Delta U^o = 8979$ cal

$\Delta S^o = 26{,}06$ cal/K

$\Delta G^o = 0$

RESOLUCIÓN 7.2

a) Sí **b)** No **c)** Sí **d)** No; es espontánea a $T > 466$ K

RESOLUCIÓN 7.3

$\Delta H^o = -23{,}49$ kcal/mol $\Delta G^o = -16{,}73$ kcal/mol $K_p(298) = 1{,}86 \cdot 10^{12}$

$K_p(600) = 3{,}97 \cdot 10^3$ (K_p en $atm^{-1/2}$).

RESOLUCIÓN 7.4

a) Sí **b)** $6{,}36 \cdot 10^{-10}$

RESOLUCIÓN 7.5

a) $\Delta G^o = -10{,}21$ kJ $\Delta S^o = -8{,}69$ J/K **b)** $K_p(800\ K) = 2{,}41\ atm^{-1}$

RESOLUCIÓN 7.6

a) $\Delta H^o = 13{,}57$ kcal y $\Delta G^o = 8{,}33$ kcal

b) $K_p(500\ K) = 7{,}82 \cdot 10^{-3}\ atm^{1/2}$

c) $P_{total} = 31\ 388$ mmHg; 97,82% v/v NO_2 1,45% v/v NO y 0,73% v/v O_2

d) Aumenta el grado de descomposición.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 7.7

a) 229,3 mmHg **b)** 413,8 mmHg (error del 3,5%) **c)** 56 ºC

RESOLUCIÓN 7.8

a) $\Delta G_r^o = 5{,}15$ kJ; $\Delta H_r^o = 33{,}37$ kJ; $\Delta S_r^o = 94{,}63$ J/K

b) 181,3 mmHg

RESOLUCIÓN 7.9

a) $T > 980$ K **b)** K_{p1} (1000 ºC) = 491 atm^2

RESOLUCIÓN 7.10

a)

ΔH_f^o (1)	**0**	0	**0**	− 26,6	− 39,7	− 16,4	**33,5**
ΔG_f^o (1)	**0**	0	**0**	**− 39,4**	− 27,8	12,4	85,8
S^o (2)	130,6	0	32,0	205,6	121	**64,3**	− 14,6

(1) En kJ/mol.
(2) En J/mol · K.

b) k_a (25 ºC) = $8{,}98 \cdot 10^{-8}$

© ITES-Paraninfo

8

En este capítulo...

8.1. Definiciones, conceptos previos y notación
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

Cinética química

8.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Velocidad de reacción (V):

Se define la velocidad de reacción como la variación de la concentración (o presión parcial) de reactivos (o productos) de una reacción química con respecto al tiempo. Para una reacción **irreversible** genérica:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

Sus unidades son $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, o bien, $atm \cdot s^{-1}$.

En el caso de una reacción elemental reversible se definen tres velocidades de reacción:

— Velocidad de reacción directa, v_d

— Velocidad de reacción inversa, v_i

— Velocidad neta de reacción, $v = v_d - v_i$

Lógicamente, si la reacción elemental reversible se encuentra en el equilibrio:

$$v_d = v_i \quad \Rightarrow \quad v = 0$$

Ley (ecuación) de velocidad:

La velocidad de reacción es función de la concentración (o presión parcial) de los reactivos y de la llamada **constante de velocidad,** k. Dicha función se denomina **ley de velocidad,** y su expresión es:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

α y β son los denominados órdenes de reacción con respecto a los reactivos A y B. Los órdenes de reacción dependen del mecanismo de reacción (proceso por el cual los reactivos se transforman en productos) y sólo pueden ser determinados de forma experimental. α y β no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos «a» y «b».

En el caso de una reacción reversible:

$$v_d = k_d \cdot [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \qquad v_i = k_i \cdot [C]^{\gamma}[D]^{\delta}$$

Reacción simple o elemental:

Una reacción simple o elemental puede representarse por una ecuación química que describe la reacción tal como ocurre **realmente** a escala molecular, de forma que el coeficiente estequiométrico de cada reactivo y cada producto coincide con el número de moléculas que participa en cada colisión efectiva de la reacción.

Reacción compleja:

Una reacción compleja (también llamada multietápica) es fruto de una serie sucesiva de reacciones elementales llamados «pasos» o «etapas», y en este caso, el orden de la velocidad de reacción global coincide con la del paso más lento.

Molecularidad (de una reacción elemental):

Se define la **molecularidad** de una reacción elemental como el número de moléculas que chocan simultáneamente en la reacción (la molecularidad es siempre $\leqslant 3$).

© ITES-Paraninfo

Orden global:

El orden global de una reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de velocidad ($\alpha + \beta$).

Orden parcial:

El orden parcial con respecto a un reactivo (producto) es el exponente de la concentración de ese reactivo (producto) en la ley de velocidad. También el orden parcial depende del mecanismo de reacción y ha de ser determinado experimentalmente.

Leyes diferencial e integral de velocidad:

Sea una reacción química: A → productos. Su ecuación de velocidad será de la forma: $v = k[\mathrm{A}]^{\alpha}$. Para $\alpha = 0, 1, 2$, etc. se obtienen distintas leyes diferenciales, que al ser integradas conducen a las denominadas leyes integrales:

α = Orden	Ley diferencial	Ley integral
0	$v = -d[\mathrm{A}]/dt = k[\mathrm{A}]^0 = k$	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_o - kt$
1	$v = -d[\mathrm{A}]/dt = k[\mathrm{A}]$	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_o e^{-kt}$
2	$v = -d[\mathrm{A}]/dt = k[\mathrm{A}]^2$	$1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_o + kt$

Vida media ($t_{1/2}$):

Se denomina vida media de un reactivo al tiempo que tarda en reducirse a la mitad su concentración (o presión parcial) inicial.

Determinación del orden de una reacción:

Dada una reacción: A → productos, para obtener el orden se realizan experiencias en las que se determina, o bien la velocidad inicial (**método diferencial**), o bien la evolución de la concentración de A frente al tiempo (**método integral**), verificándose si cumple alguna de las leyes integrales.

El caso aA + bB → prod, con $v = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}$, puede tratarse como el de un solo reactivo, poniendo el otro en gran exceso (su concentración se consideraría constante), o bien partiendo de A y B en proporciones estequiométricas.

Energía de activación:

La energía de activación, E_a, es la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos. Dicha energía corresponde a la formación del **complejo activado,** y es característica de cada reacción, e independiente de la temperatura.

Paso controlante:

En una reacción compleja, la etapa de mayor E_a es el paso más lento y se denomina paso controlante.

Intermedios de reacción:

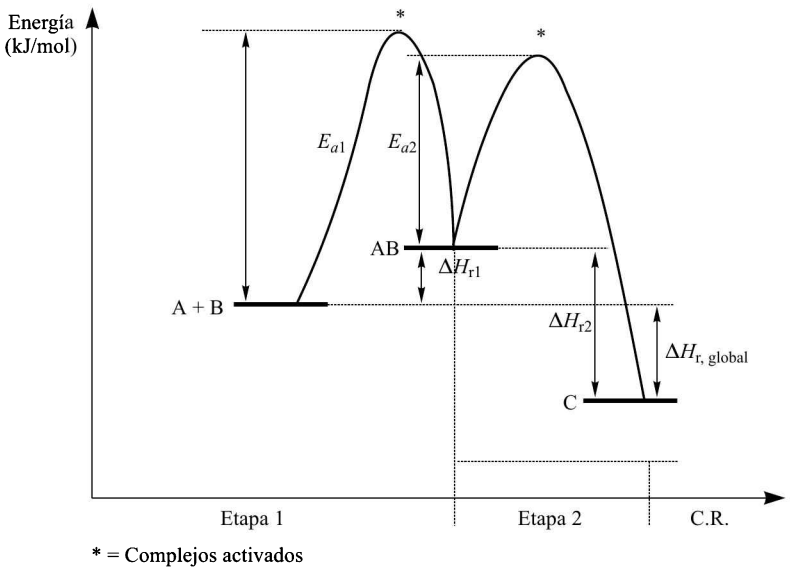
En las reacciones complejas cada proceso elemental, con su correspondiente energía de activación, conduce a la formación de unos productos denominados intermedios de reacción de menor energía que el complejo activado. Estos intermedios de reacción no son estables.

Perfil energético de una reacción química:

Una gráfica que representa las entalpías (energías) de los reactivos, complejos activados, intermedios de reacción y productos como función de lo que se denomina coordenada de reacción, C.R., es lo que se conoce como **perfil energético** de una reacción.

© ITES-Paraninfo

Ejemplo de una reacción A + B → C, que transcurre en dos etapas, 1 y 2, con la formación de un intermedio AB:



Variación de la velocidad de reacción con la temperatura:

La relación de la constante de velocidad con la temperatura se recoge en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

donde E_a es la energía de activación, y A es el **factor de frecuencia** que puede considerarse independiente de la temperatura.

Efecto de los catalizadores sobre la velocidad de reacción:

Los catalizadores modifican el mecanismo de reacción reduciendo la E_a, y, por tanto, aumentando la velocidad.

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 8.1. Sabiendo que la energía de activación de la reacción elemental que transcurre en fase gaseosa: $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ vale 243,0 kJ y que la energía de activación de la reacción inversa, cuando se utiliza Pt como catalizador, es de 44,8 kJ, determine:

a) ¿Cuántas veces más rápida es la reacción a 500 K que a 298 K?

b) ¿Cuántas veces más rápida es la reacción inversa en presencia de Pt que en su ausencia, a 298 K?

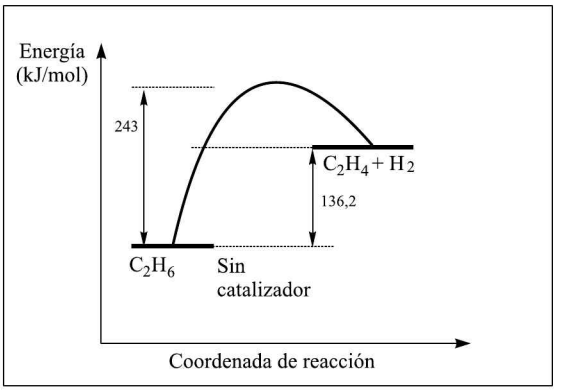
Datos: Calores de formación (kJ/mol): C_2H_4 = 52,2 C_2H_6 = −84,0

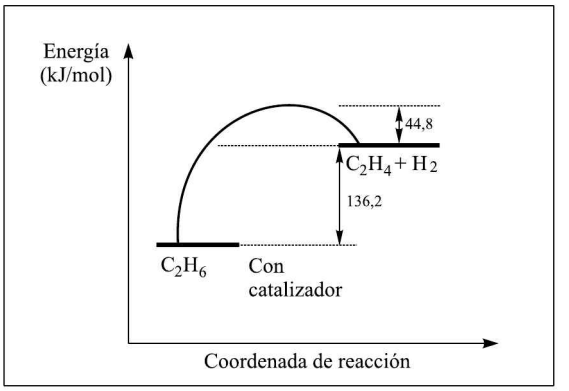
Considere que el factor de frecuencia A no varía con la temperatura y que, en este caso, es el mismo para las reacciones directa e inversa.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad \Delta H_r^o = 52{,}2 - (-84) = 136{,}2 \text{ kJ}$$





a) La relación de velocidades es igual a la relación de constantes de velocidad.

$$\frac{v_{(500)}}{v_{(298)}} = \frac{Ae^{-E_a/R \cdot 500}}{Ae^{-E_a/R \cdot 298}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298}\right)} = 1{,}62 \cdot 10^{17}$$

b) La energía de activación de la reacción inversa sin catalizador será:

$$E_{a(\text{inversa})} = 243 - 136{,}2 = 106{,}8 \text{ kJ}$$

$$\frac{v_{\text{cat}}}{v} = \frac{A \cdot e^{-44{,}8/RT}}{A \cdot e^{-106{,}8/RT}} = e^{\frac{106{,}8 - 44{,}8}{198 \cdot R}} = 7{,}38 \cdot 10^{10}$$

► 8.2. Para la reacción: $A + 2B + C \rightarrow AB + BC$ se han obtenido los siguientes datos:

	[A]	[B]	[C]	
1	1,00	1,00	2,00	1,00
2	2,00	1,00	2,00	2,00
3	2,00	2,00	2,00	8,00
4	2,00	2,00	4,00	8,00

¿Cuál de los siguientes mecanismos es posible para esta reacción?:

a) $A + 2B + C \rightarrow AB + BC$

b) $2B \rightleftarrows B_2$ Equilibrio rápido

$B_2 + A \rightarrow AB_2$ Lenta

$AB_2 + C \rightarrow AB + BC$ Rápida

© ITES-Paraninfo

c) $A + C \rightleftarrows AC$ Equilibrio rápido
$AC + 2B \rightarrow AB + BC$ Lenta

d) $2B + C \rightleftarrows CB_2$ Equilibrio rápido
$CB_2 + A \rightarrow AB + BC$ Lenta

RESOLUCIÓN

De los datos experimentales $\rightarrow v = k[A][B]^2$

Mecanismo **a)**: $v = k[A][B]^2[C]$ NO

Mecanismo **b)**: $v = k[A][B_2] = k[A] \cdot k[B]^2$ SÍ

Mecanismo **c)**: $v = k[B]^2[AC] = k[B]^2 \cdot k[A][C]$ NO

Mecanismo **d)**: $v = k[CB_2][A] = k[C][B]^2[A]$ NO

sólo el b) es un mecanismo posible.

▶ 8.3. Para determinar los órdenes de reacción correspondientes a:

$$2A + 4B \rightarrow C + 5D$$

se realizan dos experiencias a 25 °C, partiendo sólo de A y B:

1. Con gran exceso de B (su concentración puede suponerse constante e igual a 1M).
2. Con concentraciones estequiométricas de A y B.

Analizando las concentraciones de A (moles/litro) a lo largo del tiempo, se encuentran los siguientes valores:

[A] en la experiencia 1:	**0,01**	**0,0082**	**0,0060**	**0,0037**
[A] en la experiencia 2:	**1**	**0,62**	**0,45**	**0,33**

Repitiendo la experiencia 1 a 40 °C se encuentra que v se ha triplicado. Se pide:

a) Expresión de la velocidad de reacción (ley de velocidad) en función de [A] (exp. 1).

b) Orden de reacción con respecto a A.

c) Valor de la constante de velocidad.

d) Valor de E_a.

e) Valor del factor de frecuencia, A.

f) Calor de reacción, sabiendo que la E_a de la reacción inversa es de 25 kJ/mol.

g) Expresión de la velocidad de reacción en función de [A] (exp. 2).

h) Orden de reacción con respecto a B.

i) Orden global.

RESOLUCIÓN

© ITES-Paraninfo

a) $$v = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^{\alpha}\cdot[\mathrm{B}]^{\beta} = k[\mathrm{A}]^{\alpha}\cdot 1^{\beta} = k[\mathrm{A}]^{\alpha}$$

b) Para determinar el orden se debe hallar k para $\alpha = 0$, 1, 2 o 3 en cada experiencia:

	[A]	$\alpha = 0$ $([\mathrm{A}] - [\mathrm{A}]_0)\frac{1}{t} = 2k$	$\alpha = 1$ $\left(\ln\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)\frac{1}{t} = 2k$	$\alpha = 2$ $\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right)\frac{1}{t} = 2k$	$\alpha = 3$ $\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]^2} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2}\right)\frac{1}{t} = 4k$
		$2k$	$2k$	$2k$	$2k$
$t = 2$	0,0082	0,0009	0,099	10,98	2436
$t = 5$	0,0060	0,0008	0,102	13,33	3556
$t = 10$	0,0037	0,0006	0,099	17,03	6305

A la vista de los valores de k calculados, se deduce que el orden respecto de reacción con respecto a A es 1 ($\alpha = 1$), ya que los valores de k hallados en las tres experiencias son prácticamente iguales.

c) $k = \frac{0{,}100}{2} = 0{,}05$

d) $0{,}05 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ $\quad T = 298$ K $\Rightarrow$ $0{,}05 = Ae^{-\frac{E_a}{R\cdot 298}}$

$E_a = 56\,797$ J

e) $T = 313$ K $\Rightarrow$ $0{,}05\cdot 3 = Ae^{-\frac{E_a}{R\cdot 313}}$ $\quad 0{,}05 = Ae^{-\frac{56\,797}{R\cdot 298}}$ $\Rightarrow$ $A = 4{,}52\cdot 10^8$

f) $56\,797 - 25\,000 = 31\,797$ J/mol $\quad \Delta H_r^{\circ} = 31{,}8$ kJ/mol

g) $$v = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]^{\beta} = k[\mathrm{A}]([\mathrm{A}]\cdot 2)^{\beta} = k\cdot 2^{\beta}[\mathrm{A}]^{\beta+1}$$

h) Al igual que en el apartado b):

	[A]	$\beta = 0$ $\left(\ln\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)\frac{1}{t} = 2k = 0{,}1$	$\beta = 1$ $\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right)\frac{1}{t} = 0{,}2$	$\beta = 2$ $\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]^2} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^2}\right)\frac{1}{t} = 0{,}8$
		k	k	k
$t = 2$	0,62	0,239	0,306	0,8007
$t = 5$	0,45	0,159	0,244	0,7887
$t = 10$	0,33	0,111	0,203	0,8183

Orden respecto de B: $\beta = 2$.

i) Orden global $= \alpha + \beta = 1 + 2 = 3$.

© ITES-Paraninfo

▶ 8.4. La reacción: A(g) → B(g) + C(g) tiene una cinética de primer orden. Justifique que siendo P_0 la presión en el instante inicial (cuando sólo hay A en un recipiente de volumen constante) y P la presión total en cualquier otro momento, la representación de log $(2P_0 - P)$ frente a t es una recta. ¿Cómo se podría obtener el valor de la vida media a partir de dicha representación? Si se dispusiese de dos representaciones a temperaturas diferentes, ¿se podría calcular la energía de activación de la reacción? ¿Cómo?

RESOLUCIÓN

a) A(g) → B(g) + C(g)

$$v([A]) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

$$P_A = [A] \cdot R \cdot T \qquad v(P) = -\frac{dP_A}{dt} = k \cdot P_A$$

$$\int_{P_0}^{P_A} \frac{dP_A}{P_A} = \int_0^t -k\,dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{P_A}{P_0} = -kt = 2{,}303 \log \frac{P_A}{P_0}$$

$$(1)\ \log P_A = \log P_0 - 0{,}434\ kt \quad \Rightarrow \quad P_A = P_0/2 \qquad t = t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

	A	→	B	+	C
$t = 0$	P_0		–		–
$t = t$	$P_A = P_0 - x$		$P_B = x$		$P_C = x$

$$P = P_A + P_B + P_C = P_0 + x \qquad x = P - P_0 \qquad P_A = 2P_0 - P$$

$$\log [2P_0 - P] = \log P_0 - 0{,}434 \cdot k \cdot t$$

$$\text{Pendiente} = -0{,}434\ \text{k} \qquad \text{Vida media} = t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \Rightarrow \quad \ln k = \ln A - E_a/RT \text{ (Arrhenius)}$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \qquad \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

$$T \quad \Rightarrow \quad \log [2P_0 - P] = \log P_0 - 0{,}434 \cdot k \cdot t$$

▶ 8.5. La reacción: A(g) + 2B(g) → C(g) + D(s) es un proceso elemental cuya energía de activación es 40 kJ. Cuando, a 500 K, se introducen reactivos en proporción estequiométrica en un recipiente cerrado (inicialmente vacío) hasta que la presión es de 30 atm, se observa que la velocidad inicial de reacción es 0,01 mol/(L · s). En el supuesto de que la temperatura del recipiente se mantenga constante, determine:

a) Expresión de la ley de velocidad.

© ITES-Paraninfo

b) Expresión que relacione [A] con el tiempo (ley integrada de velocidad).

c) Constante de velocidad.

d) Factor de frecuencia.

e) Concentraciones al cabo de 1 minuto.

f) Grado de conversión alcanzado en 1 minuto.

g) Volumen que ha de tener el recipiente para obtener una producción de 1 mol de C en 1 minuto.

Con los datos anteriores calcule la nueva velocidad inicial:

h) Si la presión inicial alcanzase 60 atm.

i) Si la temperatura se aumentase hasta 550 K.

j) Si la energía de activación disminuyese a 30 kJ.

RESOLUCIÓN

a) $v = -d[A]/dt = k[A][B]^2 = k[A](2[A])^2 = 4k[A]^3$

b) $\dfrac{1}{[A]_0^2} - \dfrac{1}{[A]^2} = 8kt$

c) $0{,}01 = 4k[A]_0^3$; $[A]_0 = P_{A_0}/(RT) = 10/(0{,}082 \cdot 500) = 0{,}244$ mol/L $\quad k = 0{,}1723\ L^2/(mol^2 \cdot s)$

d) $0{,}1723 = A \cdot e^{-\frac{40\,000}{8{,}314 \cdot 500}} \quad A = 2601{,}4\ L^2/(mol^2 \cdot s)$

e) $\dfrac{1}{[A]^2} = \dfrac{1}{0{,}244^2} + 8 \cdot 0{,}1723 \cdot 60 = 99{,}5 \quad [A] = 0{,}1$ mol/L $\quad [B] = 0{,}2$ mol/L

$[C] = 0{,}144$ mol/L

f) $\alpha = 0{,}144/0{,}244 = 0{,}59$

g) $v = \{1\ mol/min\}/\{0{,}144\ mol/(L \cdot min)\} = 6{,}94$ litros

h) $[A]'_0 = 2[A]_0$; $\quad v' = 8v = 0{,}08\ mol/(L \cdot s)$

i) $k' = 2601{,}4 \cdot e^{-\frac{40\,000}{8{,}314 \cdot 550}} = 0{,}413 \quad [A]'_o = [A]_0 \cdot 500/550 = 0{,}2217$

$v' = 4k'[A']^3 = 0{,}018\ mol/(L \cdot s)$

$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-\frac{30\,000}{8{,}314 \cdot 500}}}{e^{-\frac{40\,000}{8{,}314 \cdot 500}}} = 11{,}08$$

j) $v' = 0{,}1108\ mol/(L \cdot s)$

▶ 8.6. La reacción $2NO_2(g) \rightleftarrows 2NO(g) + O_2(g)$ transcurre según un proceso elemental con una constante de velocidad, a 25 °C, de $1{,}39 \cdot 10^{-11}$ L/(mol · s). Se sabe que, a 500 K, una concentración 0,1 M de NO_2 tardaría 40 min en reducirse a la mitad si no se diese la reacción inversa. Calcule, a partir de los siguientes datos termodinámicos:

© ITES-Paraninfo

	ΔH_f^o (kJ/mol)	ΔG_f^o (kJ/mol)	S^o (J/mol · K)
$NO_2(g)$	33,2	51,3	239,95
$NO(g)$	90,25	86,57	210,65
$O_2(g)$	0	0	205,03

a) Constante de velocidad de la reacción inversa a 25 °C.

b) Constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, a 500 K.

c) Energías de activación de las reacciones directa e inversa.

d) Factor de frecuencia de la reacción directa.

RESOLUCIÓN

a) $\Delta G_r^o = 70{,}54 = -RT\ln K \Rightarrow K = 4{,}315 \cdot 10^{-13}$

$K = P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}/P_{NO_2}^2 = ([NO]^2[O_2]/[NO_2]^2)RT$

$k_d/k_i = [NO]^2[O_2]/[NO_2]^2 = K/(RT) = 1{,}76 \cdot 10^{-14} \qquad k_i = 789{,}8\ L^2/(mol^2 \cdot s)$

b) $\Delta H_r^o = 114{,}1$ kJ; $\Delta S_r^o = 146{,}43$ J/mol · K $\Rightarrow \Delta G^o{}_{500} = 40{,}88$ kJ $\Rightarrow K_{500} = 5{,}35 \cdot 10^{-5}$

a 500 K:

$k_{d,500}/k_{i,500} = [NO]^2[O_2]/[NO_2]^2 = K_{500}/(RT) = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$

$$v_{d,500} = -1/2\ d[NO_2]/dt = k_{d,500}[NO_2]^2 \Rightarrow 2 \cdot k_{d,500} \cdot t = \frac{1}{[NO_2]_0/2} - \frac{1}{[NO_2]_0}$$

$k_{d,500} = 2{,}08 \cdot 10^{-3}\ L/(mol \cdot s) \qquad k_{i,500} = 1602{,}6\ L^2/(mol^2 \cdot s)$

c) $k_{d,298}/k_{d,500} = 6{,}68 \cdot 10^{-9} = e^{-Ed/298R}/e^{-Ed/500R} \Rightarrow E_d = 115{,}41$ kJ

$E_i = 115{,}41 - 114{,}1 = 1{,}31$ kJ

d) $k_d = A_d \cdot e^{-Ed/RT} \Rightarrow A_d = 2{,}36 \cdot 10^9\ L/(mol \cdot s)$

▶ 8.7. En un reactor de laboratorio de volumen 1 litro se investiga la reacción en fase gas:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow C(g)$$

para la que se ha determinado, según los experimentos realizados, el siguiente mecanismo, compuesto por dos pasos **elementales:**

1. $A(g) + B(g) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} AB(g)$ (Equilibrio rápido)

2. $AB(g) + B(g) \overset{2}{\rightarrow} C(g)$ (Reacción lenta)

© ITES-Paraninfo

También se han determinado los datos que figuran en la siguiente tabla:

1	0,05 L/(mol · s)		− 20	5
− 1				
2		1 L/(mol · s)		50
Global			− 10	

En una experiencia realizada a 100 °C se alimenta el reactor con 1 mol de A y 2 moles de B. Una vez que la reacción ha avanzado suficientemente, en un cierto instante en el que se puede considerar que la reacción 1 ha alcanzado el equilibrio, se mide una concentración de C de 0,1 mol/L y una concentración de AB de 0,5 mol/L.

Se pide:

a) Calcule la energía de activación de la reacción (− 1) y el calor de reacción de (− 1) y (2).

b) Dibuje el diagrama de energía de la reacción.

c) Calcule la constante de equilibrio K_c del paso 1 a 100 °C.

d) Molecularidad y orden de las reacciones (1), (− 1) y (2).

e) Escriba las ecuaciones de velocidad y calcule el valor de la constante de velocidad de las reacciones (1), (− 1) y (2).

f) Orden, ecuación de velocidad y valor de la constante de velocidad de la reacción global.

g) Factor de frecuencia de las reacciones (1) y (− 1).

h) Valor de la constante de velocidad del paso 2 a 600 °C.

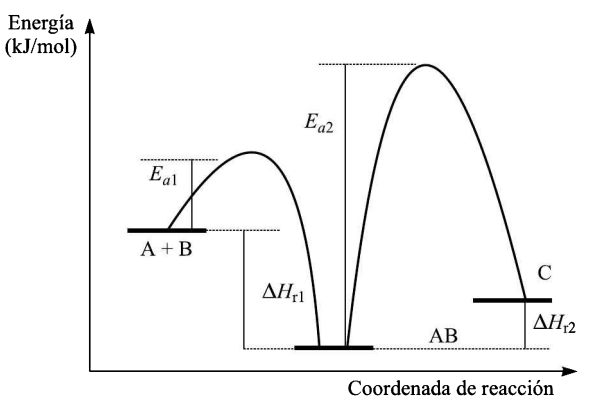
RESOLUCIÓN

a) $E_a(-1) = E_a(1) - \Delta H_r(1) = 5 - (-20) = 25$ kJ

$\Delta H_r(-1) = -\Delta H_r(1) = 20$ kJ

$\Delta H_r(2) = \Delta H_r(\text{global}) - \Delta H_r(1) = -10 - (-20) = 10$ kJ

b)



© ITES-Paraninfo

c)

	A	+	B	⇄	AB	AB	+	B	→	C
i	1		2		0	x		x		0
r	x		x		x	y		y		y
f	$1 - x$		$2 - x - y$		$x - y$	$x - y$		$2 - x - y$		y

De acuerdo con los datos del problema: $[AB] = x - y = 0{,}5$ $[C] = y = 0{,}1$
de donde se deduce: $x = 0{,}6$ $[A] = 1 - x = 0{,}4$ $[B] = 2 - x - y = 1{,}3$

$$K_c = \frac{[AB]}{[A]\cdot[B]} = \frac{0{,}5}{0{,}4\cdot 1{,}3} = 0{,}96\ \frac{L}{mol}$$

d) Al tratarse de pasos elementales la molecularidad coincide con el orden en cada uno de ellos:

Paso 1: M = O = 2 Paso −1: M = O = 1 Paso 3: M = O = 2

e) $v_1 = k_1\cdot[A]\cdot[B]$ $v_{-1} = k_{-1}\cdot[AB]$ En el equilibrio $v_1 = v_{-1} \rightarrow k_1\cdot[A]\cdot[B] = k_{-1}[AB]$

$v_2 = k_2\cdot[AB]\cdot[B]$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[AB]}{[A]\cdot[B]} = K_c$$

$k_{-1} = k_1/K_c = 0{,}05\ (L/mol\cdot s)/0{,}96\ (L/mol) = 0{,}052\ s^{-1}$

$$k_2 = A_2\cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} = 1\cdot e^{\frac{-50}{8{,}314\cdot 10^{-3}\cdot 373}} = 9{,}95\cdot 10^{-8}\ \frac{L}{mol\cdot s}$$

f) La velocidad global viene determinada por la del paso más lento:

$v = v_2 = k_2[AB]\cdot[B] = k_2\cdot K_c\cdot[A]\cdot[B][B] = k\cdot[A]\cdot[B]^2$ ORDEN: 3

$k = k_2\cdot K_c = 9{,}95\cdot 10^{-8}\cdot 0{,}96 = 9{,}56\cdot 10^{-8}\ L^2/(mol^2\cdot s)$

g) Aplicando la ecuación de Arrhenius para las reacciones 1 y −1 se tiene:

$$A_1 = k_1\cdot e^{\frac{E_{a1}}{RT}} = 0{,}05\cdot e^{\frac{50}{8{,}314\cdot 10^{-3}\cdot 373}} = 0{,}25\ \frac{L}{mol\cdot s}$$

$$A_{-1} = k_{-1}\cdot e^{\frac{E_{a-1}}{RT}} = 0{,}052\cdot e^{\frac{25}{8{,}314\cdot 10^{-3}\cdot 373}} = 164{,}86\ s^{-1}$$

h)

$$k_2(600\,°C) = A_2\cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} = 1\cdot e^{-\frac{50}{8{,}314\cdot 10^{-3}\cdot 873}} = 1{,}02\cdot 10^{-3}\ \frac{L}{mol\cdot s}$$

▶ 8.8. **a)** Para estudiar a 300 °C la cinética de la reacción A(g) → 2B(g) se han anotado los valores de la presión en función del tiempo, en un recipiente de volumen constante:

Tiempo (s)	P (mmHg)
0	15,76
187	18,88
513	22,79
1121	27,08

Justifique si el orden de reacción es 1 o 2 y calcule la constante de velocidad a 300 °C.

© ITES-Paraninfo

b) Si la E_a fuese de 20 kJ/mol, ¿cuál sería el valor de la k de velocidad a 25 °C?

c) Suponiendo que dicha reacción tuviese a 25 °C un mecanismo diferente al correspondiente a 300 °C, y si el factor de frecuencia valiese $5 \cdot 10^{11}$ s^{-1} y la E_a 67 kJ/mol, ¿cuál sería entonces la k de velocidad a 25 °C?

d) La descomposición del N_2O en N_2 y O_2 es una reacción de primer orden a 730 °C. Si la presión inicial del N_2O es de 2,20 atm a 730 °C, calcule la presión total después de una vida media, suponiendo que el volumen permanece constante.

RESOLUCIÓN

a)

	A	→	2 B	
$t = 0$	$(P_A)_0$		–	$P = (P_A)_0$
$t = t$	$(P_A)_0 - x$		$2x$	$P = (P_A)_0 + x \Rightarrow x = P - (P_A)_0$

Si fuese de orden 1:

$$\ln\{[A]_0/[A]\} = \ln\{(P_A)_0/P_A\} = kt \Rightarrow k_{\text{orden 1}} = (1/t)\ln\{(P_A)_0/P_A\}$$

Si fuese de orden 2:

$$(1/[A]) - (1/[A]_0) = kt \Rightarrow (1/P_A) - (1/(P_A)_0) = Kt \Rightarrow$$
$$\Rightarrow K_{\text{orden 2}} = (1/t)\{(1/P_A) - (1/(P_A)_0)\} \ (K = k/RT)$$

t	x	$P_A = (P_A)_0 - x$	$k_{\text{orden 1}}$	$K_{\text{orden 2}}$
0	0	15,76		
187	3,12	12,64	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$ mmHg^{-1} s^{-1}
513	7,03	8,73	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mmHg^{-1} s^{-1}
1121	11,32	4,44	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$ mmHg^{-1} s^{-1}

A la vista de los valores de k obtenidos, se deduce que es de orden 1.

b) $k_T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow k_{25} = k_{300}e^{(20\,000/8{,}314)[(1/573)-(1/298)]}$

$$k_{25} = 2{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

c) $k_{25} = Ae^{-\frac{E_a}{R298}} = 5 \cdot 10^{11}e^{-67\,000/(8{,}314 \cdot 298)}$

$$k_{25} = 0{,}9 \text{ s}^{-1}$$

d)

	N_2O	→	N_2	+	$1/2O_2$
$t = 0$	$(P_{N_2O})_0$		–		–
$t_{1/2}$	$1/2(P_{N_2O})_0$		$1/2(P_{N_2O})_0$		$1/4(P_{N_2O})_0$

$$P = 2{,}75 \text{ atm}$$

▶ 8.9. **a)** Si para la reacción de primer orden A → Productos se necesitan 10 minutos para que la concentración del reactivo A pase de 0,1 M a 0,05 M, determine el tiempo necesario para que la concentración de A se reduzca de 0,05 M a $5 \cdot 10^{-4}$ M.

© ITES-Paraninfo

b) Repita los cálculos del apartado anterior suponiendo que la reacción fuese de segundo orden.

c) En Química se dice que, *aproximadamente*, la velocidad de las reacciones se duplica por cada aumento de 10 °C (o 10 K) de la temperatura. Determine cuál debe ser la energía de activación de una reacción para que a temperatura ambiente (25 °C) se cumpla dicha regla. R: 8,314 J/K · mol.

RESOLUCIÓN

a) $d[A]/dt = -k \cdot [A]$ $\quad \ln([A]/[A]_0) = -k \cdot t$ $\quad \ln 2 = 10k \Rightarrow k = 0{,}0693\ \text{min}^{-1}$

$\ln(0{,}05/5 \cdot 10^{-4}) = \ln 100 = 0{,}0693 \cdot t \Rightarrow t = 66{,}4\ \text{min}$

b) $d[A]/dt = -k \cdot [A]^2$ $\quad 1/[A] - 1/[A]_0 = k \cdot t$ $\quad 1/0{,}05 - 1/0{,}1 = k \cdot 10 \Rightarrow k = 1$

$1/5 \cdot 10^{-4} - 1/0{,}05 = t \Rightarrow t = 1980\ \text{min}$

c) $\exp(-E_a/R \cdot 308)/\exp(-E_a/R \cdot 298) = 2\exp(E_a/R \cdot [1/298 - 1/308]) \Rightarrow E_a = 52{,}89\ \text{kJ/mol}$

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 8.1. Se realizó un experimento sobre la velocidad de descomposición del N_2O_5, según la reacción:

$$N_2O_5(g) \rightarrow N_2O_4(g) + 1/2O_2(g)$$

y se obtuvieron los siguientes datos:

	Concentración de N_2O_5 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Velocidad de reacción ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
a)	$2{,}40 \cdot 10^{-3}$	$4{,}02 \cdot 10^{-5}$
b)	$7{,}20 \cdot 10^{-3}$	$1{,}21 \cdot 10^{-4}$
c)	$1{,}44 \cdot 10^{-2}$	$2{,}41 \cdot 10^{-4}$

Determínese la ley de velocidad completa para dicha reacción.

▶ 8.2. La E_a de una reacción irreversible es de 84 kJ/mol. ¿Qué efecto tendrá sobre la velocidad un incremento de la temperatura (manteniendo las demás condiciones constantes) desde:

a) 20 °C a 30 °C

b) 100 °C a 110 °C?

▶ 8.3. Un catalizador disminuye la energía de activación de cierta reacción desde 75 a 20 kJ/mol. ¿Cuál será el efecto sobre la velocidad de reacción a 20 °C, si las demás condiciones se mantienen constantes?

▶ 8.4. La ecuación de velocidad para la reacción en fase gaseosa:

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$$

se encuentra que es $v = k \cdot [NO_2]^2$. ¿Cuál de los siguientes mecanismos sería consecuente con dicha ecuación de velocidad?

© ITES-Paraninfo

a) **1.** $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ (equilibrio rápido)
2. $N_2O_4 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + 2NO$ (lento)

b) **1.** $2NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$ (lento)
2. $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (rápido)

c) **1.** $2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$ (lento)
2. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ (rápido)
3. $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ (rápido)

▶ 8.5. Al fermentar isotérmicamente una disolución de azúcar con 0,120 moles, su concentración se reduce a 0,060 moles en 10 h y a 0,030 moles al cabo de 20 h. Calcule el orden de la reacción y el valor correspondiente de la constante de velocidad expresando claramente sus unidades.

▶ 8.6. La energía de activación de una reacción irreversible, monoetápica y monomolecular vale 104,6 $kJ \cdot mol^{-1}$ y el logaritmo decimal del factor de frecuencia es 13,7. Calcúlese la constante de reacción a 100 °C y la temperatura necesaria para que en 1 minuto haya reaccionado el 50%.

▶ 8.7. La saponificación del acetato de metilo por hidróxido sódico es una reacción de segundo orden:

$$CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$$

Sabiendo que en 10 minutos el 20% del éster se saponifica, siendo en ese momento las concentraciones de hidróxido sódico y de éster 10^{-2} $moles \cdot L^{-1}$, calcule:

a) El tiempo necesario para que se descomponga el 50, el 75 y el 99%.

b) ¿Cuál es la cantidad (mol/L) de alcohol que ha reaccionado después de 30 minutos?

▶ 8.8. Para la reacción en fase gas entre el óxido nítrico y el hidrógeno:

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

se ha investigado su velocidad inicial midiendo la disminución de la presión en mezclas conocidas. Se han obtenido los siguientes resultados a 700 °C:

Presión inicial (atm)		Velocidad inicial ($atm \cdot min^{-1}$)
NO	H_2	
0,60	0,26	0,0052
0,60	0,13	0,0026
0,30	0,26	0,0013

Deduzca el orden de la reacción global y el orden con respecto a cada reactivo, así como la constante de velocidad a 700 °C.

© ITES-Paraninfo

▶ 8.9. En un recipiente cerrado a 120 °C ha tenido lugar la siguiente reacción irreversible:

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

y se han obtenido los siguientes datos:

Tiempo (s)	Presión total (mmHg)	$P_{N_2O_5}$(mmHg)
0	200	200
15	220	?
61	260	?
107	280	?

Se pide:

a) Complete la tabla.

b) Orden de la reacción.

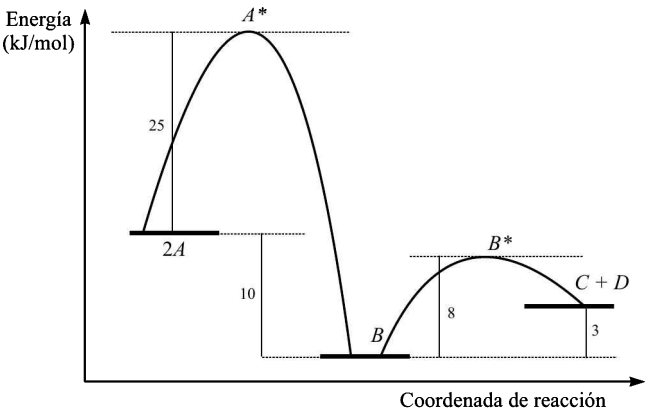
c) Calcule la constante específica de la velocidad *k*.

d) ¿Cuánto tiempo será necesario para consumir la mitad del anhídrido nítrico?

e) ¿Cuál es la velocidad de desaparición de N_2O_5 (mmHg/s) cuando $t = 15$ segundos?

f) ¿Cuánto tiempo se necesitaría para consumir todo el N_2O_5?

▶ 8.10. Se tiene el siguiente perfil energético de una reacción irreversible a 20 °C:



Se pide:

a) Complete la siguiente tabla:

[redacted]			
1			$10^5\ L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
2			$10^5\ s^{-1}$
Total	—	—	—

© ITES-Paraninfo

b) El paso más lento de la reacción.

c) Orden de la reacción global.

d) Expresión de la ecuación de velocidad.

e) Valor de k.

f) Si $[A]_0 = 10$ moles/L, ¿cuánto tiempo ha de transcurrir para que $[A] = 0{,}1$ mol/L?

▶ 8.11. Para la reacción reversible:

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\ HI(g) \qquad \Delta H_r = -12{,}5\ kJ$$

se han determinado las siguientes ecuaciones de la velocidad a 443 °C:

$$v_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2} \cdot [I_2] \cdot [H_2]\ mol/(L \cdot s) \qquad v_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot [HI]^2\ mol/(L \cdot s)$$

En un recipiente se coloca una mezcla estequiométrica de I_2 y H_2 a 443 °C y 3 atm. Se desea conocer:

a) Velocidad inicial de la reacción.

b) Velocidad de reacción cuando haya reaccionado el 50% del H_2 inicial.

c) K_c a 443 ° C.

d) Si $k_1 = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ L/(mol · s) a 500 °C, calcule:

d.1) Factor de frecuencia de la reacción 1.

d.2) Energía de activación de las reacciones 1 y 2.

d.3) Factor de frecuencia de la reacción 2.

d.4) k_2 a 500 °C.

d.5) ΔG_r^o a 500 °C.

Nota: Suponga ΔH_r y los factores de frecuencia independientes de la temperatura.

▶ 8.12. A fin de determinar la cinética de la solvólisis (hidrólisis) irreversible del cloruro de tercbutilo en medio alcalino:

$$\text{Cl-t-butilo} + NaOH \rightarrow NaCl + \text{Alcohol t-butílico}$$

se han realizado una serie de experiencias a 25 °C, de las cuales se presenta un resumen en la tabla siguiente:

Experiencia	$[\text{Cl-t-butilo}]_0$	$[NaOH]_0$	Tiempo (s) que tarda en agotarse la sosa
1	0,05	0,025	120
2	0,025	0,0125	123
3	0,1	0,05	118

Por otras experiencias previas, se conoce que la concentración de NaOH no influye en la velocidad. Calcule:

a) Orden de la reacción.

b) Constante específica de velocidad.

© ITES-Paraninfo

▶ 8.13. En un medio con un pH constante se han propuesto tres mecanismos diferentes para la reacción:

$$A \rightarrow B + C$$

1. $A \xrightarrow{k_1} B + C$ (lenta)

2. $A + H^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} D$ (equilibrio rápido)

$D \xrightarrow{k_3} B + H^+ + C$ (lenta)

3. $A \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} E + H^+$ (equilibrio rápido)

$E \xrightarrow{k_5} B + F$ (lenta)

$F + H^+ \xrightarrow{k_6} C$ (rápida)

a) Determine, para cada mecanismo, la ley de velocidad en función de [A] y, en su caso, de hidrogeniones (H^+).

b) Las determinaciones experimentales señalan que la ley de velocidad está de acuerdo con el mecanismo 3. Indique:

— Orden y molecularidad de la reacción.
— Influencia (cualitativa) del pH.
— Vida media.
— Concentración de A en el instante *t*.

▶ 8.14. Se sabe que la siguiente reacción:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow 3C(g)$$

es de orden uno con respecto a A y de orden cero con respecto a B; que, a 500 K, la vida media de A es de 50 min y que la energía de activación es de 20 kJ.

Los gases A y B se introducen en un reactor (V = cte.) donde se pretende alcanzar un grado de conversión del 90%. Determine:

a) Constante de velocidad a 500 K.

b) Constante de velocidad a 800 K.

c) Tiempo que han de permanecer los gases en el reactor a 800 K, cuando las presiones parciales iniciales de A y B (atm) son, respectivamente:

c.1) 50 y 100.
c.2) 50 y 200.
c.3) 100 y 200.
c.4) 100 y 100.
c.5) 50 y 100, usando un catalizador que determina una E_a de 10 kJ.

Nota: Suponga que el factor de frecuencia es constante en todos los casos.

© ITES-Paraninfo

▶ **8.15.** Se sabe que la velocidad de la siguiente reacción: $2A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$, no depende de B. Con objeto de estudiar su cinética, se realiza la siguiente experiencia: se introduce 1 mol de A y 1 mol de B en un recipiente hermético de 10 litros de capacidad a 227 ºC. El recipiente está dotado de un indicador de presión que proporcionó los valores que se indican en la primera tabla.

Se repitió la misma experiencia cambiando la temperatura a −23 ºC y se obtuvieron los valores que se indican en la segunda tabla.

Se pide: (Trabaje con presiones parciales en atmósferas)

a) Completar las siguientes tablas (con tres decimales):

$T = 227$ ºC

0				
10	5,318			
25	4,692			
30	4,606			

$T = -23$ ºC

t (segundos)	P_T (atm)	P_A (atm)	P_B (atm)	P_C (atm)
0				
10	3,520			

b) Orden de reacción con respecto a A.

c) Valor de la constante de velocidad a −23 ºC y a 227 ºC (indique sus unidades).

d) Velocidad de desaparición de A (atm/s) y presión parcial de A a 227 ºC en el instante $t = 15$ s. Escriba una expresión que relacione la presión parcial de A con el tiempo.

e) ¿Cuánto tiempo es necesario para que la presión total inicial se reduzca en un 30% a 227 ºC?

f) ¿Cuánto tiempo es necesario para que la presión total inicial se reduzca un 50% a 227 ºC?

g) Valor de la energía de activación, E_a, y del factor de frecuencia, A, suponiendo que no varían con la temperatura (indique sus unidades).

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 8.1

$v = 0{,}0168\ [N_2O_5]$

RESOLUCIÓN 8.2

a) La velocidad de reacción se incrementa 3,13 veces.

b) La velocidad de reacción se incrementa 2,03 veces.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 8.3

Velocidad (con catalizador)/Velocidad (sin catalizador) = $6{,}4 \cdot 10^9$

RESOLUCIÓN 8.4

Mecanismos b) y c).

RESOLUCIÓN 8.5

1.er orden; $k = 1{,}93 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

RESOLUCIÓN 8.6

$k = 0{,}1125\ s^{-1}$; $T = 349$ K

RESOLUCIÓN 8.7

a) $t_{1/2} = 40$ min; $t_{3/4} = 120$ min; $t_{99} = 3960$ min **b)** $428 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$

RESOLUCIÓN 8.8

Orden global 3; respecto de H_2 1 y respecto de NO 2; $k = 0{,}056\ atm^{-2}\ min^{-1}$

RESOLUCIÓN 8.9

a) $P_{N_2O_5}$ 200, 160, 80 y 40 mmHg
b) 1
c) $0{,}0075\ s^{-1}$
d) 46 s
e) 2,4 mmHg/s
f) Infinito

RESOLUCIÓN 8.10

a)

1	$2A \rightarrow B$	−10	25	35	10^5
2	$B \rightarrow C + D$	3	8	5	10^5
Total	$2A \rightarrow C + D$	−7	—	—	—

b) 1
c) 2
d) $v = k \cdot [A]^2$
e) 3,509 L/(mol · min)
f) 84,6 s

RESOLUCIÓN 8.11

a) $v = 1{,}04\ 10^{-5}$ mol/(L · s)
b) $v = 2{,}4\ 10^{-6}$ mol/(L · s)
c) $K_c = 50$
d) **d.1)** 3,89 L/(mol · s)
d.2) 32,7 kJ y 45,2 kJ
d.3) 0,63 L/(mol · s)
d.4) $5{,}6\ 10^{-4}$ L/(mol · s)
d.5) −24,1 kJ

RESOLUCIÓN 8.12

a) 1
b) $5{,}8 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 8.13

a) **1.** $v = k_1 \cdot [A]$

2. $v = k_3[D] = k_3 \dfrac{k_2}{k_{-2}} [A][H^+]$

3. $v = k_5[E] = k_5 \cdot \dfrac{k_4}{k_{-4}} \dfrac{[A]}{[H^+]} = k[A]$

b) Orden: 1. Molecularidad: 1 $-Si[H^+]\uparrow \Rightarrow k\downarrow$ $[H^+]\downarrow \Rightarrow k\uparrow$

c) A bajo pH la reacción es más lenta $t_{1/2} = [A] = [A]_0 e^{-kt}$

RESOLUCIÓN 8.14

a) $2{,}31 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

b) $1{,}4 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

c) **c.1)** 1640 s
c.2) 1640 s
c.3) 1640 s
c.4) 425,9 s
c.5) 364,6 s

RESOLUCIÓN 8.15

a)

$T = 227\ ºC$

0	**8,2**	**4,1**	**4,1**	**0**
10	5,318	**1,218**	**2,659**	**1,441**
25	4,692	**0,592**	**2,346**	**1,754**
30	4,606	**0,506**	**2,303**	**1,797**

$T = -23\ ºC$

0	**4,1**	**2,05**	**2,05**	**0**
10	3,520	**1,47**	**1,76**	**0,29**

b) 2 (el orden de reacción no varía con la temperatura).

c) $k(-23\ ºC) = 9{,}628 \cdot 10^{-3}\ atm^{-1} \cdot s^{-1}$ $k(227\ ºC) = 0{,}02888\ atm^{-1} \cdot s^{-1}$

d) $v = 0{,}0469$ atm/s $P_A = 0{,}901$ atm $P_A = 4{,}1/(0{,}2368 \cdot t + 1)$

e) $t = 6{,}33$ s

f) $t = \infty$

g) $E_a = 4{,}568$ kJ $A = 0{,}0866\ atm^{-1} \cdot s^{-1}$

© ITES-Paraninfo

9

En este capítulo...

9.1. Introducción
Problemas resueltos
Problemas propuestos
Soluciones de los problemas propuestos

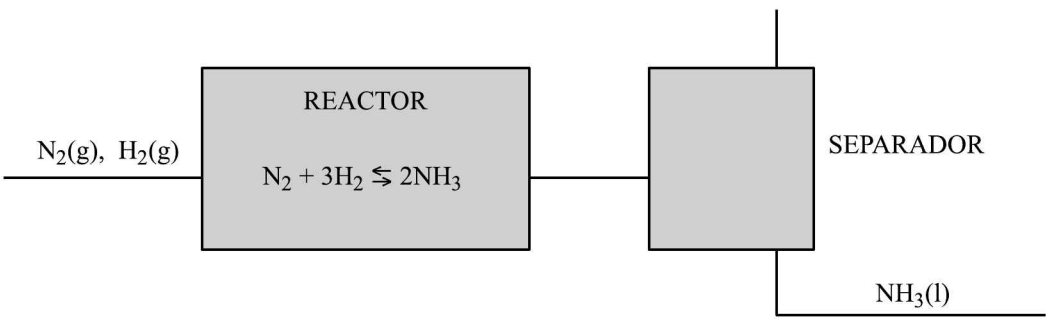
Equilibrio químico II

9.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se abordan una serie de problemas relativos a los temas de Equilibrio (Capítulo 6), Termodinámica segundo principio (Capítulo 7) y Cinética (Capítulo 8).

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 9.1. En una instalación se obtiene NH_3 de forma continua, a partir de N_2 e H_2 en proporción estequiométrica, creando las condiciones necesarias en el reactor para alcanzar un grado de conversión del 15%. Los gases de salida del reactor se acondicionan a $-33\,^{\circ}C$ para separar el amoníaco en forma líquida y recircular lo que no ha reaccionado.



Calcule, a partir de los datos que se dan:

a) Constante de equilibrio a 25 °C y a 427 °C.

b) Composición (% v/v) de los gases a la salida del reactor.

c) Si en el reactor se llegase al equilibrio, calcule la presión que debería haber en su interior para alcanzar el citado grado de conversión a 25 °C y a 427 °C.

d) Entropía de vaporización del NH_3.

e) Presión de vapor del NH_3 a $-33\,^{\circ}C$ y a 25 °C.

f) Presión mínima a la que deberían someterse, en el separador, los gases de salida del reactor, para que comenzase a condensar NH_3.

g) Si en el separador la presión es de 400 atm y existe equilibrio entre el NH_3 líquido y gaseoso, calcule la proporción de NH_3 (% v/v) en los gases que se recirculan.

Datos:

Entropías absolutas (J/mol · K): $N_2(g) = 191{,}5$ $H_2(g) = 130{,}6$ $NH_3(g) = 192{,}7$

Para el NH_3: Calor de formación del $NH_3(g) = -45{,}94$ kJ/mol T crítica = 405 K

Calor de evaporación = 23,4 kJ/mol T^{o} ebullición = $-33\,^{\circ}C$

Suponga que tanto los calores como las entropías de reacción son constantes.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

$\Delta H_r = 2 \cdot \Delta H_{f(NH_3)} - \Delta H_{f(N_2)} - 3 \cdot \Delta H_{f(H_2)} = -91{,}88$ kJ

$\Delta S_r = 2 \cdot 192{,}7 - 191{,}5 - 3 \cdot 130{,}6 = -197{,}9$

$\Delta G_{r(298)} = -91{,}88 - 298 \cdot (-197{,}9 \cdot 10^{-3}) = -32{,}9 = -RT \ln K = -8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln K$

$K_{298} = 5{,}86 \cdot 10^5$ $\quad \Delta G_{r(700)} = 46{,}65$ $\quad K_{700} = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$

b)

	N_2 +	$3H_2$ $\rightleftarrows$	$2NH_3$	total
Concentraciones	$c(1-\alpha)$	$3c(1-\alpha)$	$2c\alpha$	$c(4-2\alpha)$
Fracciones molares	$(1-\alpha)/(4-2\alpha)$	$3(1-\alpha)/(4-2\alpha)$	$2\alpha/(4-2\alpha)$	1
Ídem para $\alpha = 0{,}15$	0,23	0,69	0,08	
c) Presiones	$0{,}23P$	$0{,}69P$	$0{,}08P$	P

$$K = \frac{0{,}08^2}{0{,}23 \cdot 0{,}69^3} \cdot \frac{P^2}{P \cdot P^3} = \frac{0{,}0847}{P^2}$$

a 298 K: $P^2 = 0{,}0847/5{,}86 \cdot 10^5$ $\quad P = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ atm

a 700 K: $P^2 = 0{,}0847/3{,}3 \cdot 10^{-4}$ $\quad P = 16$ atm

d) $NH_3(l) \rightleftarrows NH_3(g)$

a -33 °C: $\Delta G_r = 0 = 23{,}4 - (273 - 33)\Delta S_r$ $\quad \Delta S_r = 97{,}5$ J/(mol · K)

e) a -33 °C: es el punto normal de ebullición, luego $P_v = 1$ atm

a 25 °C: $\Delta G_r = 23{,}4 - 298 \cdot 97{,}5 \cdot 10^{-3} = -RT \ln K$ $\quad P_v = K = 9{,}8$ atm

f) Para que comience a condensar el NH_3 a -33 °C tiene que alcanzar su presión de vapor. En el momento en el que comienza a condensar, la composición es la de salida del reactor y, por lo tanto, la presión parcial del NH_3 es:

$$P_{NH_3} = 0{,}08 \cdot P = 1 \text{ atm} \quad \Rightarrow \quad P = 12{,}5 \text{ atm}$$

g) Si hay equilibrio entre líquido y gas en el separador (a -33 °C), la presión parcial del NH_3 tiene que ser igual a su presión de vapor (1 atm), y como la presión total es de 400 atm, la fracción molar de amoníaco (igual a la fracción volumétrica) será:

$$x_{NH_3} = P_{NH_3}/P = 1/400 = 0{,}0025 \qquad \% \text{ de } NH_3 \text{ (v/v)} = 0{,}25\%$$

▶ 9.2. Un importante problema de contaminación atmosférica es el planteado por los óxidos de nitrógeno que se generan en los procesos de combustión. En condiciones ambientales estándar (aire, 25 °C, 1 atm), indique:

a) ¿Es espontánea la formación de alguno de estos óxidos?

b) ¿Cuál de ellos es el más estable?

c) Valor de la constante de equilibrio de la reacción de formación del NO_2.

d) La presión parcial del NO_2 en equilibrio en la atmósfera.

En una combustión los gases alcanzan 1227 °C y en ellos se determinan, entre otros componentes ($P_{total} = 1$ atm), unos porcentajes en volumen de N_2 y O_2 del 75% y 2%, respectivamente. Determine, en el equilibrio:

© ITES-Paraninfo

e) Valores de las constantes de equilibrio de las reacciones de formación de NO y de NO_2.

f) Las presiones parciales de NO y de NO_2.

Si estos gases se emiten a la atmósfera (25 °C, 1 atm) y se diluyen en la misma (21% en volumen de O_2), indique, para el equilibrio $NO + 1/2O_2 \rightleftarrows NO_2$:

g) Calor de la reacción $NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2$.

h) En qué sentido se desplazará el equilibrio debido a un enfriamiento y debido a un cambio de concentraciones.

i) La relación $[NO_2]/[NO]$.

RESOLUCIÓN

a) No (ninguno tiene $\Delta G_f < 0$)

b) NO_2 (el de menor ΔG_f)

c) $1/2\ N_2 + O_2 \rightarrow NO_2 \quad \Delta G_{298} = 51{,}3 = -8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln K \qquad K = K_p = 1{,}018 \cdot 10^{-9}$

d) $P_{N_2} = 0{,}79 \qquad P_{O_2} = 0{,}21 \qquad P_{NO_2} = 1{,}018 \cdot 10^{-9} \cdot 0{,}79^{1/2} \cdot 0{,}21 = 1{,}9 \cdot 10^{-10}$ atm

e) y f)

$$1/2N_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows NO \quad \Delta H_r = 90{,}2 \text{ kJ}$$

$\Delta S_r = 12{,}35$ J/K $\quad \Delta G_{r,1500} = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = 71{,}675$

$\ln K_{1500} = -\Delta G_{r,1500}/(R \cdot 1500) \qquad K_{1500} = 3{,}19 \cdot 10^{-3}$

$P_{NO} = 3{,}19 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}75^{1/2} \cdot 0{,}02^{1/2} = 3{,}91 \cdot 10^{-4}$ atm

$$1/2N_2 + O_2 \rightleftarrows NO_2 \qquad \Delta H_r = 33{,}2 \text{ kJ}$$

$\Delta S_r = -60{,}85$ J/K $\quad \Delta G_{r,1500} = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = 124{,}5$

$\ln K_{1500} = -\Delta G_{r,1500}/(R \cdot 1500) \qquad K_{1500} = 4{,}63 \cdot 10^{-5}$

$P_{NO_2} = 4{,}63 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}75^{1/2} \cdot 0{,}02 = 8{,}1 \cdot 10^{-7}$ atm

g) $\Delta H_r = 33{,}2 - 90{,}2 = -57$ kJ

h) Al disminuir la temperatura se desplazará hacia la derecha, por ser la reacción exotérmica. Al diluirse en la atmósfera aumenta la concentración de O_2 y se desplazará hacia la derecha.

i) $\Delta G_r = 51{,}3 - 86{,}6 = -35{,}3 \rightarrow K = 1{,}54 \cdot 10^6 = P_{NO_2}/[P_{NO} \cdot (P_{O_2})^{1/2}]$

$P_{NO_2}/P_{NO} = 1{,}54 \cdot 10^6 \cdot 0{,}21^{1/2} = 7{,}06 \cdot 10^5$

▶ 9.3. El primer paso para la obtención de ácido nítrico es la oxidación, a 900 °C, de amoníaco con oxígeno. Dicha mezcla puede producir, además de agua, óxido nítrico (producto deseado) o nitrógeno:

1. $NH_3 + O_2 \rightleftarrows NO + H_2O$

2. $NH_3 + O_2 \rightleftarrows N_2 + H_2O$

Determine:

a) Reacciones que tienen lugar (ajustadas), calculando las entalpías y entropías de reacción.

b) Efecto de un aumento de la temperatura sobre el equilibrio de las dos reacciones. A cuál de las reacciones le afecta más la variación de temperatura y por qué.

© ITES-Paraninfo

c) Cuál es, a 900 ºC, la reacción más favorecida y por qué.

d) Si la reacción que interesa es la 1 y termodinámicamente nunca se ve favorecida (en unas condiciones razonables de P y T), ¿se le ocurre alguna forma de lograr que, en un proceso continuo, la mayor parte del NH_3 se transforme en NO?

En el supuesto de que se lograse que la única reacción fuese la de producción de NO:

e) ¿Cómo afectaría un aumento de presión?

f) Valor de la constante de equilibrio a 900 ºC.

RESOLUCIÓN

1. $4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H_{r1} = -906{,}1 \text{ kJ}$

2. $4NH_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2N_2 + 6H_2O \qquad \Delta H_{r2} = -1267{,}1 \text{ kJ}$

$$\Delta S_{r1} = 179 \text{ J/mol} \cdot \text{K} > \Delta S_{r2} = 129{,}4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

a) Reacción 1 Desplazamiento hacia la izquierda (por ser exotérmica).

Reacción 2 Desplazamiento hacia la izquierda (por ser exotérmica).

b) Un aumento de T afecta más a la reacción 2, por ser mas exotérmica.

c) Aplicando la ecuación $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$ a las dos reacciones, se deduce que la reacción 2 tiene menor ΔG (mayor en valor absoluto y negativo), por lo que será la más favorecida.

d) Favoreciendo su cinética, por ejemplo con un catalizador selectivo, o bien retirando NO.

e) Desplazamiento hacia la izquierda (menor número de moles).

f) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -RT\ln K \quad \Rightarrow \quad K = 5 \cdot 10^{49}$

▶ 9.4. **a)** Complete la siguiente tabla:

ΔH_f^o (kJ/mol)			−74,5	−110,53		−241,81
ΔG_f^o (kJ/mol)					−394,37	−228,58
ΔS_f^o (J/mol · K)			−79,5		2,89	
S^o (J/mol · K)	130,57	205,03	187,38	197,56		

b) En qué condiciones de temperatura es espontánea la siguiente reacción:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + 3H_2(g) \quad (1)$$

c) Ídem para la siguiente reacción:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g) \quad (2)$$

© ITES-Paraninfo

d) Si se pretende obtener hidrógeno partiendo de metano y agua, indique cuáles serían, desde el punto de vista termodinámico, las condiciones ideales de P y T para lograr un rendimiento máximo, teniendo en cuenta que las reacciones anteriores podrían darse simultáneamente.

RESOLUCIÓN

a) En negrita las respuestas:

ΔH_f^o (kJ/mol)	**0**	**0**	**0**	−74,5	−110,53	**−393,51**	−241,81
ΔG_f^o (kJ/mol)	**0**	**0**	**0**	**−50,80**	**−137,16**	−394,37	−228,58
ΔS_f^o (J/mol · K)	**0**	**0**	**0**	−79,5	**89,31**	2,89	**−44,37**
S^o (J/mol · K)	130,57	**5,74**	205,03	187,38	197,56	**213,66**	**188,71**

b)

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + 3H_2(g) \quad (1)$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_{fCO}^o - \Delta H_{fCH_4}^o - \Delta H_{fH_2O}^o = 205{,}78 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{r(T)}^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o < 0$$

$$\Delta S_r^o = \Delta S_{fCO}^o - \Delta S_{fCH_4}^o - \Delta S_{fH_2O}^o = 213{,}18 \text{ J/K}$$

$$205{,}78 - T\frac{213{,}18}{1000} < 0 \quad \Rightarrow \quad T > 965{,}3 \text{ K}$$

c)

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g) \quad (2)$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_{fCO_2}^o - \Delta H_{fCO}^o - \Delta H_{fH_2O}^o = -41{,}17 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{r(T)}^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o < 0$$

$$\Delta S_r^o = \Delta S_{fCO_2}^o - \Delta S_{fCO}^o - \Delta S_{fH_2O}^o = -42{,}05 \text{ J/K}$$

$$-41{,}17 + T\frac{42{,}05}{1000} < 0 \quad \Rightarrow \quad T < 979{,}1 \text{ K}$$

d) Una $T < 979{,}1$ K para favorecer la reacción 2 (no afectada por la presión), no mucho menor para no disminuir excesivamente la constante de equilibrio de la reacción 1, y una presión baja para favorecer la reacción 1.

▶ 9.5. En 1910, Huges y Hall efectuaron una serie de experiencias en un recipiente de volumen constante, cerrado y previamente evacuado. Todas las experiencias se realizaron a 600 °C y estaban dirigidas a determinar la constante de equilibrio, K_p, de la reacción:

$$2CO(g) \rightleftarrows C(s) + CO_2(g)$$

© ITES-Paraninfo

La tabla siguiente presenta un resumen de sus experiencias:

Exper.	Condic. iniciales		Condic. equilibrio			
Nº	P_{CO}	P_{CO_2}	P_{total}	% reacción	% v/v CO	% v/v CO_2
1(*)	500	0		67,88		
2(**)	0	1000	1176,9			
3(*)	500	500		—	33,50	66,50

(*) No se introduce C(s). Todas las presiones en mmHg.
(**) Se introduce C(s).

Se pide:

a) Complete la tabla y calcule la K_p media de las tres experiencias.

b) Calcule K_C (L/mol).

c) Calcule la composición (% molar) de los gases de salida de un reactor (se supone que a la salida se ha alcanzado el equilibrio), que funciona en continuo a 600 °C y 10 atm, en el que se introducen 10.000 kmol/h de una mezcla gaseosa de composición:

CO	1% molar
Inertes	99% molar

RESOLUCIÓN

a) Caso 1

		$2CO(g)$	$\rightleftarrows$	$C(s)$	+	$CO_2(g)$	
Presión	$t = 0$	500		(no hay)		0	
	$t = \infty$	$500 - 2x$		*		x	$P_{total} = 500 - x$

* Se habrá formado una cierta cantidad de C(s), por lo que su actividad será 1 sea cual sea dicha cantidad. $a_{C(s)} = 1$

$$\% \text{ reacción} = \frac{2x}{500} \cdot 100 = 67{,}88 \quad \Rightarrow \quad x = 169{,}7 \text{ mmHg}$$

$$P_{CO_2} = x = 169{,}7 \text{ mmHg} \qquad \% \ CO_2 = \frac{169{,}7}{330{,}3} \cdot 100 = 51{,}38\% \text{ v/v}$$

$$P_{CO} = 500 - 2x = 160{,}6 \text{ mmHg} \qquad \% \ CO = 100 - 51{,}38 = 48{,}62\% \text{ v/v}$$

$$P_{total} = 500 - x = 330{,}3 \text{ mmHg} \qquad K_p = \frac{a_{CO_2} \cdot a_{C(s)}}{a_{CO}^2} = \frac{P_{CO_2} \cdot 1}{P_{CO}^2} = 5 \text{ atm}^{-1}$$

Caso 2

		$2CO(g)$	$\rightleftarrows$	$C(s)$	+	$CO_2(g)$
Presión	$t = 0$	0		(hay)		1000
	$t = \infty$	$2x$		(queda)		$1000 - x$

© ITES-Paraninfo

$P_{total} = 1000 + x = 1176{,}9 \quad \Rightarrow \quad x = 176,\ \text{mmHg}$

$P_{CO_2} = 1000 - x = 823{,}1\ \text{mmHg}$ $\qquad$ $\% \ CO_2 = \dfrac{823{,}1}{1176{,}9} \cdot 100 = 69{,}94\%\ \text{v/v}$

$P_{CO} = 2x = 353{,}8\ \text{mmHg}$ $\qquad$ $\% \ CO = 1000 - 69{,}94 = 30{,}06\%\ \text{v/v}$

$\%$ reacción $= 100 \cdot x/1000 = 17{,}69\%$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = 5\ \text{atm}^{-1}$$

Caso 3

		$2CO(g)$	$\rightleftarrows$	$C(s)$	+	$CO_2(g)$	
Presión	$t = 0$	500		(no hay)		500	se desplaza a →
	$t = \infty$	$500 - 2x$		(hay)		$500 + x$	$P_{total} = 1000 - x$

$$\% \ CO = \frac{500 - 2x}{1000 - x} \cdot 100 = 33{,}5 \quad \Rightarrow \quad x = 99{,}10\ \text{mmHg}$$

$P_{CO_2} = 500 + x = 599{,}1\ \text{mmHg}$ $\qquad$ $K_p = \dfrac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = 5\ \text{atm}^{-1}$

$P_{CO} = 500 - 2x = 301{,}8\ \text{mmHg}$

$P_{total} = 1000 - x = 900{,}9\ \text{mmHg}$

K_p media $= 5\ \text{atm}^{-1}$

b) $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 5 \cdot (0{,}082 \cdot 873)^1 = 357{,}9\ (\text{L/mol})$

$\Delta n = 1 - 2 = -1$ (moles productos gaseosos − moles reactivos gaseosos)

c) Base 100 moles

		Inerte	$2CO(g)$	$\rightleftarrows$	$C(s)$	+	$CO_2(g)$
moles	t = entrada	99	1		(no hay)		0
	t = salida	99	$1 - 2x$		(hay)		x

moles totales gases $= 100 - x$

$$K_p = \frac{\left(\dfrac{x}{100 - x}\right)}{\left(\dfrac{1 - 2x}{100 - x}\right)^2} \cdot 10^{-1} = 5 \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}1911 \quad \begin{cases} \% \ CO = \dfrac{1 - 2x}{100 - x} \cdot 100 = 0{,}62\%\ \text{v/v} \\ \% \ CO_2 = \dfrac{x}{100 - x} \cdot 100 = 0{,}19\%\ \text{v/v} \\ \% \ \text{Inerte} = \dfrac{99}{100 - x} \cdot 100 = 99{,}19\%\ \text{v/v} \end{cases}$$

▶ 9.6. El amoníaco puede dar lugar a las reacciones siguientes con el oxígeno:

1. $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftarrows 2N_2(g) + 6H_2O(g)$
2. $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftarrows 4NO(g) + 6H_2O(g)$

© ITES-Paraninfo

a) Complete la siguiente tabla:

ΔH_f^o	(kJ/mol)	−45,94			−241,81	90,25
ΔG_f^o	(kJ/mol)	−16,44			−228,58	86,57
S^o	(J/K · mol)	192,67	205,03	191,5	188,72	

b) ¿Qué reacción está más favorecida a 25 °C? Justifique numéricamente.

c) Ídem a 500 K. Calcule las constantes de equilibrio de ambas a esta temperatura.

d) Indique el efecto de la presión sobre ambos equilibrios:

— Si el agua formada está en forma de vapor.
— Si el agua formada estuviese en forma líquida.

e) ¿Se podría lograr que sólo tenga lugar prácticamente la reacción 2 aumentando la temperatura?

RESOLUCIÓN

a)

ΔH_f^o	(kJ/mol)	−45,94	**0**	**0**	−241,81	90,25
ΔG_f^o	(kJ/mol)	−16,44	**0**	**0**	−228,58	86,57
S^o	(J/K · mol)	192,67	205,03	191,5	188,72	**210,65**

b) $\Delta G_{r_1}^o = 6(-228{,}58) - 4(-16{,}44) = -1305{,}72$ kJ $\Rightarrow$ más favorecida (ΔG más negativo)

$\Delta G_{r_2}^o = 6(-228{,}58) + 4(86{,}57) - 4(-16{,}44) = -959{,}44$ kJ

c) $\Delta H_{r_1} = 6(-241{,}81) - 4(-45{,}94) = -1267{,}1$ kJ

$$\Delta S_{r1} = \frac{-1267{,}1 - (-1305{,}72)}{298} \cdot 1000 = 129{,}6 \text{ J/K}$$

A 500 K resulta:

$$\Delta G_{r_1} = -1267{,}1 - \frac{500 \cdot 129{,}6}{1000} = -1331{,}9 \text{ kJ}$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{r_1}}{RT} = \frac{-(-1331{,}9)}{8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 500} = 320{,}4$$

$\Delta H_{r_2} = 6(-241{,}81) + 4(90{,}25) - 4(-45{,}94) = -906{,}1$ kJ

$$\Delta S_{r_2} = \frac{-906{,}1 - (-959{,}44)}{298} \cdot 1000 = 179{,}0 \text{ J/K}$$

$\Delta G_{r_2} = -995{,}6$ kJ $\qquad \ln K_2 = 239{,}5$

Sigue estando más favorecida la reacción 1.

© ITES-Paraninfo

d) Si el agua está como vapor: al aumentar P se desplazan ambos hacia la izquierda.
Agua líquida: al aumentar P se desplazan ambos hacia la derecha.

e) Como $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$ y el ΔS_r de la segunda reacción es mayor, sí se podría lograr. El problema es que esto sucedería a T elevadísimas.

▶ 9.7. Determine, a partir de los siguientes datos:

ΔH_f^o	(kJ/mol)	−285,83	−241,81	−230,03	0	0	0
ΔG_f^o	(kJ/mol)	−237,19	−228,58	−157,34	0	0	0
S^o	(J/K · mol)	69,95	188,72	−10,75	0	205,03	130,57

a) pH del agua a 50 °C.

b) Presión de vapor del agua (mmHg) a 25 °C.

c) Fracción de agua que se descompone ($O_2 + H_2$) a 1000 °C y 1 atm.

RESOLUCIÓN

a) $H_2O(l) \rightleftarrows OH^-(ac) + H^+(ac)$

$$\Delta H_r^o = 55{,}8 \text{ kJ} \qquad \Delta S_r^o = -80{,}7 \text{ J/K} \qquad \Delta G_{r,323}^o = 81{,}9 \text{ kJ} = -\frac{8{,}314}{1000}\cdot 323 \cdot \ln K$$

En este caso $K = K_w$ (producto iónico del agua) $= [OH^-]\cdot[H^+]$

$$K_W = 5{,}76\cdot 10^{-14} = [OH^-]\cdot[H^+] = [H^+]^2 \rightarrow [H^+] = 2{,}4\cdot 10^{-7} \qquad pH = -\log[H^+] = 6{,}62$$

b) $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$

$$\Delta G_r^o = 8{,}61 = -\frac{8{,}314}{1000}\cdot 298 \cdot \ln K \rightarrow K = P_{H_2O} = 0{,}031 \text{ atm} \equiv 23{,}5 \text{ mmHg}$$

c)

		$H_2O(g)$	$\rightleftarrows$	$H_2(g)$	+	$1/2O_2(g)$	totales
$t = 0$	nº moles	n		0		0	n
$t = t_{eq}$	nº moles	$n(1-x)$		nx		$nx/2$	$n(1+x/2)$
	presión	$\frac{n(1-x)}{n(1+x/2)}\cdot 1$		$\frac{nx}{n(1+x/2)}\cdot 1$		$\frac{1/2nx}{n(1+x/2)}\cdot 1$	1

Nota: En este caso el grado de disociación α es x.

$$\Delta H_r^o = 241{,}81 \text{ kJ} \qquad \Delta S_r^o = 44{,}37 \text{ J/K} \qquad \Delta G_{r\,1273}^o = 185{,}33 \text{ kJ} = -\frac{8{,}314}{1000}\cdot 1273 \cdot \ln K$$

© ITES-Paraninfo

$$K = 2{,}48 \cdot 10^{-8} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} = \frac{\left[\dfrac{x}{1 + x/2}\right] \cdot \left[\dfrac{x/2}{1 + x/2}\right]^{1/2}}{\left[\dfrac{(1 - x)}{1 + x/2}\right]} \simeq \frac{x(1/2x)^{1/2}}{1} =$$

$$= 0{,}707x^{3/2} \quad \Rightarrow \quad x = 1{,}072 \cdot 10^{-5}$$

Fracción disociada = 0,001072%

▶ 9.8. Dadas las reacciones:

a) $Fe(s) + H_2O(g) \rightleftarrows FeO(s) + H_2(g)$

b) $Fe(s) + CO_2(g) \rightleftarrows FeO(s) + CO(g)$

de las que se conoce a 298 K:

	$H_2O(g)$	$FeO(s)$	
ΔH_f^o	−285,8	−268,8	kJ/mol
ΔG_f^o	−237,2	−227,5	kJ/mol

Constante de equilibrio de la reacción b) a 700 °C = 1,5

Se pide:

1. Calcule la constante de equilibrio de la reacción a) a 700 °C.
2. ¿Cuántos gramos de hierro se pueden oxidar en una mezcla compuesta por 10 moles de CO_2 y 10 moles de CO a 700 °C?
3. Calcule la constante de equilibrio a 700 °C de la reacción:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

4. Calcule el grado de conversión, cuando se alcanza el equilibrio a 700 °C, en una mezcla que contiene inicialmente 10 moles de CO, 10 de H_2O, 3 de CO_2 y 1 de H_2.

RESOLUCIÓN

1. $K_{973\,°C} = \exp\left(-\dfrac{\Delta G^o_{r\,973}}{R \cdot T}\right) \qquad \Delta G^o_{r\,973} = \Delta H^o_r - 973 \cdot \Delta S^o_r$

$\Delta H^o_r = -268{,}8 + 285{,}8 = 17$ kJ $\qquad \Delta G^o_{r\,298} = -227{,}5 + 237{,}2 = 9{,}7$ kJ

$\Delta S^o_r = (17 - 9{,}7)/298 = 0{,}0245$ kJ/K $\qquad \Delta G^o_{r\,973} = 17 - 973 \cdot 0{,}0245 = -6{,}84$ kJ

$$K_{a)\,973} = \exp\left(-\frac{-6840}{8{,}314 \cdot 973}\right) = 2{,}33$$

2.

	$Fe(s)$	$+ CO_2(g)$	$\rightleftarrows FeO(s)$	$+ CO(g)$	
inicial	?	10		10	
final	$? - x$	$10 - x$	x	$10 + x$	total = 20 moles gas

© ITES-Paraninfo

$$K_{b)} = 1{,}5 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{y_{CO} \cdot P}{y_{CO_2} \cdot P} = \frac{((10 + x)/20) \cdot P}{((10 - x)/20) \cdot P} = \frac{10 + x}{10 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 2 \text{ mol}$$

masaFe = 2 moles · 56 g/mol = 112 gramos

3. $$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

Es la reacción a) − reacción b) ⇒ $K = K_{a)}/K_{b)} = 2{,}33/1{,}5 = 1{,}553$

4.

	$CO(g)$	$+ H_2O(g)$	$\rightleftarrows CO_2(g)$	$+ H_2(g)$
inicial	10	10	3	1
final	$10 - x$	$10 - x$	$3 + x$	$1 + x$

$$1{,}55 = \frac{(3 + x)(1 + x)}{(10 - x)(10 - x)} \quad \Rightarrow \quad x = 4{,}69 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0{,}469$$

▶ 9.9. Dada la reacción:

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2(g)$$

Se pide:

a) Temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea.

b) Valor de la constante de equilibrio de la reacción a 800 K y 60 atm.

c) Presiones parciales de salida (en equilibro) de un reactor tubular continuo cargado con carbono al que se alimenta vapor de agua a 800 K y 60 atm. (Presión y temperatura constantes.)

d) Justificar numéricamente si se oxidará carbono cuando en lugar de vapor de agua puro, el reactor se alimenta con una mezcla formada por un 80% v/v de vapor de agua, 10% de CO y 10% de H_2, a 800 K y 20 atm.

RESOLUCIÓN

a) Para que la reacción sea espontánea tiene que ser $\Delta G_r^o < 0$ y en el límite $\Delta G_r^o = 0$

$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o \qquad \Delta S_r^o = (\Delta H_r^o - \Delta G_r^o)/298 = (131{,}3 - 91{,}5) \cdot 1000/298 = 133{,}6$ J/K

$\Delta G_r^o = -137{,}1 - (-228{,}6) = 91{,}5$ kJ/mol $\qquad \Delta H_r^o = -110{,}5 - (-241{,}8) = 131{,}3$ kJ

$\Delta G_r^o = 0 = 131{,}3 - T \cdot 133{,}6/1000 \quad \Rightarrow \quad T = 983 \text{ K} = 710\,°\text{C}$

b) $\Delta G_r^o = -R \cdot T \ln K \qquad \Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \cdot \Delta S_r^o = 131{,}3 - T \cdot 133{,}6/1000 = 24{,}4$ kJ

$K = e^{-(\Delta G/RT)} = 0{,}0255 = K_p$

c)

	$C(s)$	$+ H_2O(g)$	$\rightleftarrows CO(g)$	$+ H_2(g)$	
		1			
		$1 - x$	x	x	$n_T = 1 + x$

$$K_p = \frac{(x/(1 + x)) \cdot (x/(1 + x))}{(1 - x)/(1 + x)} \cdot 60 = 0{,}0255 \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}02$$

© ITES-Paraninfo

$$P_{H_2O} = \frac{1-x}{1+x} \cdot 60 = 57{,}65 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = P_{CO} = \frac{x}{1+x} \cdot 60 = 1{,}18 \text{ atm}$$

d) Q (cociente de reacción) $= \dfrac{(0{,}1)(0{,}1)}{0{,}8} \cdot 20 = 0{,}25 > K_p \quad \Rightarrow$ no se oxidará carbono

▶ 9.10. **a)** Calcule la entropía de un mol de $N_2(g)$ a 350 K y 2 atm.

b) Calcule el valor del K_{ps} del AgCl(s) a 75 °C y compárelo con el valor a 25 °C. ¿Está el resultado de acuerdo con el principio de Le Chatelier? ¿Por qué?

c) Para la reacción: A + B → Productos, de la que se sabe que la velocidad sólo depende de la concentración de A, se encuentra que la representación gráfica del inverso de la concentración de A (en moles/L) frente al tiempo (en segundos) a 25 °C produce una línea recta de pendiente: 0,25. Se pide:

1. Valor de la constante cinética a 25 °C (k) con sus unidades.
2. Ecuación/ley diferencial de velocidad y ecuación integrada de velocidad a 25 °C.

d) Si para una reacción de primer orden A → Productos se observa que el tiempo que tarda una concentración inicial de A de 0,1 M en hacerse 0,05 M vale 6,9 minutos, determine el tiempo necesario (t) para que una determinada concentración inicial de A se reduzca en un 90%.

e) Determine el punto de ebullición normal (T_{eb}) del n-octano (n-C_8H_{18}).

RESOLUCIÓN

a) $S(350 \text{ K}, 2 \text{ atm}) = S^o_{298} + c_P \ln(350/298) - R \ln(2/1) = +190{,}4 \text{ J/K}$

b) $AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H^o_r = +65{,}7 \text{ kJ} \qquad \Delta S^o_r = +32{,}8 \text{ J/K} \qquad \Delta G^o_r = +55{,}6 \text{ kJ}$

$K_{ps}(25\,°C) = \exp(-\Delta G^o_r/R \cdot 298) = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \qquad K_{ps}(75\,°C) = (\text{Ec. Van't Hoff}) = 8{,}1 \cdot 10^{-9}$

$$[K_{ps}(75\,°C) = \exp(-\Delta G^o_{r,348}/R \cdot 348) = 7{,}1 \cdot 10^{-9}]$$

Le Chatelier: Como la reacción es endotérmica ($\Delta H^o > 0$), el principio de Le Chatelier predice que al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia los productos (la solubilidad debe de aumentar), como de hecho se comprueba.

c) **1.** $k(25\,°C) = 0{,}25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2. Ley diferencial $= -d[A]/dt = k \cdot [A]^2 = 0{,}25 \cdot [A]^2$

Ley integral $= 1/[A] = 1/[A]_0 + k \cdot t = 1/[A]_0 + 0{,}25 \cdot t$

d) $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 6{,}9 \text{ min} \qquad k = 0{,}1 \text{ min}^{-1}$

$t = (1/k) \cdot \ln([A]_0/[A]) = (1/0{,}1) \cdot \ln 10 = 23 \text{ min}$

e) $n\text{-}C_8H_{18}(l) \rightleftarrows n\text{-}C_8H_{18}(g) \qquad \Delta H^o_{vap} = +41{,}5 \text{ kJ} \qquad \Delta S^o_{vap} = +105{,}5 \text{ J/K}$

$T^o_{eb}(K) = \Delta H^o_{vap}/\Delta S^o_{vap} = 393{,}4$

© ITES-Paraninfo

▶ 9.11. **a)** Sabiendo que a 25 °C la entalpía de vaporización del CH_3OH vale + 37,5 kJ/mol y su energía libre de vaporización vale + 4,4 kJ/mol, indique el valor de la presión de vapor a 298 K y el de la temperatura de ebullición normal del CH_3OH.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - 298 \cdot \Delta S^o = -8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln P_{298} = +4400 \text{ J/mol}$$

$$P_{298} = 0{,}17 \text{ atm } (128{,}7 \text{ mmHg})$$

$$4{,}4 = 37{,}5 - 0{,}298 \cdot \Delta S^o \quad \Rightarrow \quad \Delta S^o = +111{,}07 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$0 = 37{,}5 - T \cdot \Delta S^o \quad \Rightarrow \quad T = 337{,}6 \text{ K } (64{,}6\,^oC)$$

b) Determine el valor de la presión osmótica a 20 °C de una disolución acuosa de NaCl con 11,7 g de NaCl por litro de disolución, suponiendo un comportamiento ideal.

$$\text{p-at(Na)} = 23 \qquad \text{pa-t(Cl)} = 35{,}5$$

$$\Pi = C \cdot R \cdot T \qquad C = 2 \cdot 11{,}7/58{,}5 = 0{,}4\ M \qquad \Pi = 9{,}61 \text{ atm}$$

c) Si para la reacción de primer orden A → Productos se necesitan 10 minutos para que la concentración del reactivo A pase de 0,1 M a 0,05 M, determine el tiempo necesario para que la concentración de A se reduzca de 0,05 M a $5 \cdot 10^{-4}$ M.

$$d[A]/dt = -k \cdot [A] \qquad \ln([A]/[A_0]) = -k \cdot t \qquad \ln 2 = 10k \quad \Rightarrow \quad k = 0{,}0693 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln(0{,}05/5 \cdot 10^{-4}) = \ln 100 = 0{,}0693 \cdot t \quad \Rightarrow \quad t = 66{,}4 \text{ min}$$

d) Repita los cálculos del apartado anterior suponiendo que la reacción fuese de segundo orden.

$$d[A]/dt = -k \cdot [A]^2 \qquad 1/[A] - 1/[A]_0 = k \cdot t \qquad 1/0{,}05 - 1/0{,}1 = k \cdot 10 \quad \Rightarrow \quad k = 1$$

$$1/5 \cdot 10^{-4} - 1/0{,}05 = t \quad \Rightarrow \quad t = 1980 \text{ min}$$

e) En Química se dice que, *aproximadamente*, la velocidad de las reacciones se duplica por cada aumento de 10 °C (o 10 K) de la temperatura. Determine cuál debe ser la energía de activación de una reacción para que a temperatura ambiente (25 °C) se cumpla dicha regla.

$$\exp(-E_a/R \cdot 308)/\exp(-E_a/R \cdot 298) = 2$$

$$\exp(E_a/R \cdot [1/298 - 1/308]) \quad \Rightarrow \quad E_a = 52{,}89 \text{ kJ/mol}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 9.1. Se sabe que la reacción $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$ es espontánea a partir de 516,56 K y que K_p [633 K] = 43,615 atm. Calcule, a 298 K:

a) ΔH^o_r

b) ΔS^o_r, $S^o[Cl_2(g)]$, ΔG^o_r, $\Delta G^o_f[PCl_3(g)]$ y $\Delta H^o_f[PCl_3(g)]$

c) K_p[298 K] y K_p[500 K]

© ITES-Paraninfo

d) Si en un recipiente hermético vacío de 1 L de capacidad, se introduce $PCl_5(g)$ a una temperatura de 360 º C, hasta que la densidad del gas alcanza el valor de 2,085 g/L, y a continuación se espera a que su disociación alcance el equilibrio, calcule las concentraciones y presiones parciales de todas las especies presentes en el equilibrio, así como la presión total y el grado de disociación α.

e) Si a continuación, sin variar la temperatura, se añaden 0,1 moles de $Cl_2(g)$ y se espera a que se alcance el nuevo equilibrio, calcule las concentraciones y presiones parciales de todas las especies presentes en el nuevo equilibrio, la presión total y el grado de disociación α.

Datos:

	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$
ΔH_f^o kJ/mol	−374,9	
ΔG_f^o kJ/mol	−305	
S^o J/mol · K	364,47	311,67

Nota: Suponga comportamiento ideal y que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura.

▶ 9.2. Complete la siguiente tabla:

ΔH_f^o (kJ/mol)				−74,5	−110,53	−393,51	−241,81
ΔG_f^o (kJ/mol)				−50,8	−137,15	−394,37	
ΔS_f^o (J/K · mol)				—	—		
S^o (J/K · mol)	191,5	205,03	130,57	186,15	197,56	213,68	188,72

El paso previo a la obtención de amoníaco es la obtención de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en proporcion estequiométrica. Para ello se puede partir de metano (del gas natural) que se hace reaccionar:

- Parte con H_2O, a 850ºC: $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$ (1)
- Otra parte con aire, a 1000 ºC: $2CH_4 + O_2 + 79/21N_2 \rightleftarrows 2CO + 4H_2 + 79/21N_2$ (2)
- Para obtener más H_2, el CO formado se hace reaccionar con vapor de agua a 450 ºC:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (3)$$

Complete la siguiente tabla:

(1)	205,78	214,4
(2)		
(3)	−41,17	−42,03

En la siguiente tabla, indique con →, ← o ↔ hacia dónde se desplazan los equilibrios cuando se realizan los cambios indicados:

© ITES-Paraninfo

Aumento de temperatura
Aumento de presión
Adición de vapor de agua a presión constante
Adición de nitrógeno a presión constante
Adición de nitrógeno a volumen constante

Determine las constantes termodinámicas de equilibrio en las condiciones de T indicadas.

Determine el grado de conversión de las reacciones, a las temperaturas indicadas en cada caso y a una presión de 10 atm, en el supuesto de que se partiese de los reactivos solos, en proporción estequiométrica, y se alcanzase el equilibrio.

Suponiendo que todas las reacciones se completasen (al final **sólo** hubiese CO_2, N_2 y H_2), indique las cantidades necesarias para producir 100 moles de NH_3.

▶ 9.3. La reacción $2A(g) \rightleftarrows B(g) + C(g)$ es de segundo orden en sentido directo y de primer orden con respecto a B y de primer orden con respecto a C en sentido inverso. Se conocen los siguientes valores

	A	B	C
ΔG_f^o (kJ/mol)	−40	−20	−50
ΔH_f^o (kJ/mol)	−120	−100	−80

Complete el siguiente cuadro:

	Calor de reacción, kJ		
	Entropía de reacción, J/K		—
	ΔG de reacción, kJ		
	Constante de equilibrio		
	Constante de velocidad directa, L/(mol · s)	0,01	1000
	Constante de velocidad inversa, L/(mol · s)		
	Energía de activación de la reacción directa, kJ		
	Energía de activación de la reacción inversa, kJ		
Determine en el equilibrio a P = 10 atm	Grado de conversión cuando se parte de A sólo	—	
	$[A]_{equil}$ cuando se parte de A sólo, mol/L	—	
	Velocidad de reacción directa, mol/(L · s)	—	
	Relación entre las velocidades directa e inversa		
Determine en el equilibrio a P = 100 atm	Grado de conversión cuando se parte de A sólo	—	
	$[A]_{equilibrio}$ cuando se parte de A sólo, mol/L	—	

© ITES-Paraninfo

Nota: Se debe suponer que tanto la entalpía como la entropía de reacción son independientes de la temperatura.

Los valores de los factores de frecuencia de las reacciones directa e inversa pueden ser diferentes.

▶ 9.4. El metanol puede obtenerse (en estado gaseoso) usando monóxido de carbono e hidrógeno como materias primas. Si el proceso se lleva a cabo a 200 °C:

a) Determine a 298 K y 1 atm y también a la T del proceso (supuesto ctes. ΔH_r y ΔS_r):

Calor de reacción, entropía de reacción y la constante de equilibrio.

b) ¿Cómo afecta la temperatura al equilibrio? ¿Cuál puede ser la razón de que, en la práctica, el proceso se realice a temperaturas elevadas? ¿Cómo afecta la presión?

c) Calcule a la temperatura de 200 °C: $S^o[CH_3OH(g)]$ y $S^o[CH_3OH(l)]$.

d) Determine la presión de vapor del metanol a 298 K y a 473 K.

e) Si en un recipiente rígido (V = cte.) se introducen CO y H_2 en proporciones estequiométricas, a 200 °C, y, dejando evolucionar hasta el equilibrio, se alcanza un grado de conversión del 75%, determine:

Presión total en el equilibrio, P_{CH_3OH} en el equilibrio y P_{CO} al principio.

f) Si se hiciese lo mismo que en el apartado anterior, pero en las condiciones necesarias para que se formase una gota de metanol líquido, ¿cuál sería la presión total en el equilibrio? ¿P_{CO} inicial? ¿Grado de conversión?

▶ 9.5. En un recipiente lleno inicialmente con el reactivo A se producen, a 400 K, dos reacciones reversibles (todos los procesos son elementales) de las que se conocen los datos que se indican:

	Reacción	Cte. de velocidad reacción directa	Energía de activación	Calor de reacción
1)	$A \rightleftarrows R$	0,04 min^{-1}	5 kJ	−5 kJ
2)	$A \rightleftarrows S$	0,004 min^{-1}	10 kJ	+5 kJ

a) Determine las constantes de velocidad de las reacciones inversas. Se supone que el factor de frecuencia de la reacción inversa es igual al de la directa y que no varía con la temperatura.

b) Determine las constantes de equilibrio.

c) En el supuesto de que los productos R y S se fuesen eliminando del recipiente conforme se van formando, calcule, al cabo de 50 minutos:

1. El grado de conversión de A.

2. La relación entre las cantidades eliminadas de los productos R y S.

d) Si no se eliminan los productos y se deja evolucionar el sistema hasta el equilibrio, calcule:

1. La relación entre las concentraciones de R y S.

2. El grado de conversión de A.

© ITES-Paraninfo

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 9.1

a) $\Delta H_r^o = 88{,}144$ kJ/mol

b) $\Delta S_r^o = 170{,}637$ J/mol · K $S^o[Cl_2(g)] = 223{,}44$ J/mol · K $\Delta G_r^o = 37{,}3$ kJ/mol
$\Delta G_f^o[PCl_3(g)] = -267{,}706$ kJ/mol $\Delta H_f^o[PCl_3(g)] = -286{,}756$ kJ/mol

c) $K_p[298\ K] = 2{,}902 \cdot 10^{-7}$ atm $K_p[500\ K] = 0{,}506$ atm

d) $[PCl_5(g)] = 1{,}18 \cdot 10^{-4}$ M $[PCl_3(g)] = 0{,}00988$ M $[Cl_2(g)] = 0{,}00988$ M
$P_{PCl_5} = 6{,}125 \cdot 10^{-3}$ atm $P_{PCl_3} = 0{,}513$ atm $P_{Cl_2} = 0{,}513$ atm
$P_T = 1{,}032$ atm $\alpha = 98{,}8\%$

e) $[PCl_5(g)] = 1{,}157 \cdot 10^{-3}$ M $[PCl_3(g)] = 8{,}84 \cdot 10^{-3}$ M $[Cl_2(g)] = 0{,}10884$ M
$P_{PCl_2} = 0{,}06006$ atm $P_{PCl_3} = 0{,}459$ atm $P_{Cl_2} = 5{,}6495$ atm
$P_T = 6{,}168$ atm $\alpha = 88{,}429\%$

RESOLUCIÓN 9.2

ΔH_f^o (kJ/mol)	**0**	**0**	**0**	−74,5	−110,53	−393,51	−241,81
ΔG_f^o (kJ/mol)	**0**	**0**	**0**	−50,8	−137,15	−394,37	**−228,56**
ΔS_f^o (J/K · mol)	**0**	**0**	**0**	—	—	**2,89**	**−44,36**
S^o (J/K · mol)	191,5	205,03	130,57	186,15	197,56	213,68	188,72

(1)	205,78	214,4
(2)	**−72,06**	**339,37**
(3)	−41,17	−42,03

Aumento de temperatura	→	←	←
Aumento de presión	←	←	↔
Adición de vapor de agua a presión constante	→	→	→
Adición de nitrógeno a presión constante	→	→	↔
Adición de nitrógeno a volumen constante	↔	↔	↔

© ITES-Paraninfo

Constantes de equilibrio en las condiciones de T indicadas:

(1) 42,4 (2) $4{,}84 \cdot 10^{20}$ (3) 6,0

grado de conversión de las reacciones a las T indicadas:

(1) 0,447 (2) (aproximado) ≈ 1 (3) 0,71

cantidades necesarias para producir 100 moles de NH_3:

CH_4 44,14 moles H_2O 61,7 moles Aire 1,42 Nm^3

RESOLUCIÓN 9.3

	Calor de reacción, kJ	**60**	**60**
	Entropía de reacción, J/K	**167,8**	**—**
	ΔG de reacción, kJ	**10**	**−23,89**
	Constante de equilibrio	**0,01766**	**313,4**
	Constante de velocidad directa, L/(mol · s)	0,01	1000
	Constante de velocidad inversa, L/(mol · s)	**0,566**	**3,19**
	Energía de activación de la reacción directa, kJ	**70,6**	**70,6**
	Energía de activación de la reacción inversa, kJ	**10,6**	**10,6**
Determine en el equilibrio a P = 10 atm	Grado de conversión cuando se parte de A sólo	**—**	**0,9725**
	$[A]_{equil}$ cuando se parte de A sólo, mol/L	**—**	**0,0067**
	Velocidad de reacción directa, mol/(L · s)	**—**	**0,045**
	Relación entre las velocidades directa e inversa	**1**	**1**
Determine en el equilibrio a P = 100 atm	Grado de conversión cuando se parte de A sólo	**—**	**0,9725**
	$[A]_{equilibrio}$ cuando se parte de A sólo, mol/L	**—**	**0,067**

RESOLUCIÓN 9.4

a) $$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftarrows CH_3OH(g)$$

Calor de reacción = −91,07 kJ

Entropía de reacción = −219 J/K K_{eq} = 23159 (a 298 K) K_{eq} = 0,04178 (a 473 K)

b) Un aumento de T lo desplaza hacia la izquierda.
Se realiza a temperaturas altas para que tenga una velocidad de reacción mayor.
Un aumento de P lo desplaza hacia la derecha.

c) $S^o[CH_3OH(g)](473\ K) = 259{,}98$ J/mol · K $S^o[CH_3OH(l)](473\ K) = 164{,}50$ J/mol · K

d) a 298K 0,17 atm a 473 K 57,03 atm

e) $P_{T,eq}$ = 25,52 atm $P_{CH_3OH,eq}$ = 12,76 atm P_{CO} inicial = 17,0 atm

f) $P_{T,eq}$ = 141 atm P_{CO} inicial = 85,07 atm Grado de conversión = 67%

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 9.5

a) $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

Reacción	1	2
Cte velocidad r. directa	$0{,}04 = A_1 \cdot e^{-5000/(8{,}314 \cdot 400)}$	$0{,}004 = A_2 \cdot e^{-10\,000/(8{,}314 \cdot 400)}$
Factor de frecuencia	$A_1 = 0{,}18\ \text{min}^{-1}$	$A_2 = 0{,}08\ \text{min}^{-1}$
E. activación r. inversa	$E'_{a1} = 5 + 5 = 10$ kJ	$E'_{a2} = 10 - 5 = 5$ kJ
Cte velocidad r. inversa	$k'_1 = 0{,}18 \cdot e^{-10\,000/(8{,}314 \cdot 400)}$	$k'_2 = 0{,}08 \cdot e^{-5000/(8{,}314 \cdot 400)}$
	$k'_1 = 0{,}0089\ \text{min}^{-1}$	$k'_2 = 0{,}0178\ \text{min}^{-1}$

b) $K_1 = k_1/k'_1 = 4{,}49 \qquad K_2 = k_2/k'_2 = 0{,}225$

c) **1.** $v = -d[\text{A}]/dt = v_1 + v_2 = k_1[\text{A}] + k_2[\text{A}] = (k_1 + k_2)[\text{A}]$

$[\text{A}]/[\text{A}]_o = e^{-(k1+k2)t} = 0{,}11 \qquad \alpha = 1 - [\text{A}]/[\text{A}]_o = 0{,}89$

2. Siempre se produce una cantidad de R = 10 veces la de S $\Rightarrow$ R/S = 10

d) **1.** En el equilibrio: $K_1 = [\text{R}]/[\text{A}]$ y $K_2 = [\text{S}]/[\text{A}] \qquad [\text{R}]/[\text{S}] = K_1/K_2 = 19{,}96$

2. $\text{A} \rightleftarrows \text{R} \qquad \text{A} \rightleftarrows \text{S}$

$\text{C} - \text{Cx} - \text{Cy} \qquad \text{Cx} \qquad \text{C} - \text{Cx} - \text{Cy} \qquad \text{Cy} \qquad \text{Cy} = \text{Cx}/19{,}96$

$\text{K}_1 = [\text{R}]/[\text{A}] = \text{Cx}/(\text{C} - \text{Cx} - \text{Cx}/19{,}96) \Rightarrow x = 0{,}786 \qquad \alpha = x + y = 0{,}825$

© ITES-Paraninfo

10

En este capítulo...

10.1. Definiciones, conceptos previos y notación

Problemas resueltos

Problemas propuestos

Soluciones de los problemas propuestos

Equilibrios ácido-base

© ITES-Paraninfo

10.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

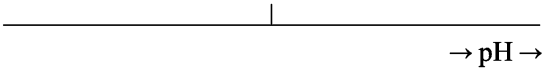
Ácido y base:

Según la teoría de Arrhenius: ácido cede H^+, base cede OH^-.
Según la teoría de Brönsted-Lowry: ácido cede H^+, base acepta H^+.
Según la teoría de Lewis: ácido acepta pares electrónicos, base los dona.

Fuerza del par (Potencial Aceptor, *PA*). Intervalos de predominio y pH:

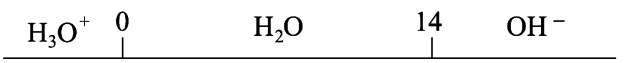
La fuerza de un par ácido/base viene dada por su potencial aceptor, PA:

$$MH \rightleftarrows M^- + H^+ \qquad PA = pK_M \qquad K_M = \frac{[M^-][H^+]}{[MH]}$$



El agua como ácido o base:

El agua puede actuar como donador o aceptor de protones:



Donador: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Aceptor: $H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$

$$K_W = K_2 = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad pK_2 = 14 \qquad K_1 = \frac{[H^+]}{[H_3O^+]} = 1 \quad pK_1 = 0$$

Hidrólisis:

Por hidrólisis se entiende la reacción de una especie con el agua. Si la especie es un anión dará lugar a una hidrólisis básica, y si la especie es un catión dará lugar a una hidrólisis ácida:

$$M^- + H_2O \rightleftarrows MH + OH^- \qquad M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+$$

pH:

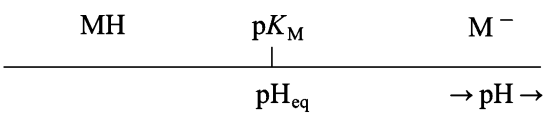
El pH de una disolución está relacionado matemáticamente con la concentración de iones H^+ presentes, con lo cual es una medida de la acidez o basicidad de dicha disolución. El pH se define como:

$$pH = -\log[H^+] \qquad pOH = -\log[OH^-] \qquad pH + pOH = 14$$

si $pH > 7 \Rightarrow$ disolución básica (alcalina) si $pH < 7 \Rightarrow$ disolución ácida

Cálculo de concentraciones:

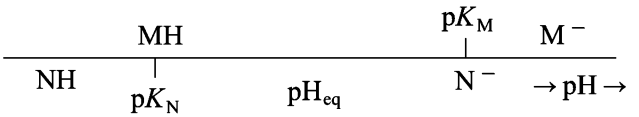
pH de equilibrio en torno a un *PA*: Donador y aceptor más fuertes pertenecientes al mismo par



$$[H^+] = K_M \frac{[MH]}{[M^-]}$$

© ITES-Paraninfo

pH de equilibrio entre dos *PA*: Donador y aceptor más fuertes pertenecientes a pares distintos



$$[H^+] = \sqrt{K_M K_N \frac{[MH]}{[N^-]}}$$

Ácidos y bases fuertes y débiles:

Ácidos (bases) fuertes: los (las) que **siempre** donan (aceptan) **todos** los protones que pueden donar (aceptar). **Un ácido fuerte tiene un *PA* < 0**. Si un ácido MH es fuerte, en agua cederá **todos** sus protones:

$$MH \rightarrow M^- + H^+$$

lo que significa que M^- (base conjugada de MH) realmente no **es** una base, ya que M^- no aceptaría ningún protón (a M^- se le denomina **ion espectador**).

En cambio, si MH es un ácido débil, cederá sólo **parte** de sus protones al agua:

$$MH \rightleftarrows M^- + H^+$$

lo que significa que M^- (base conjugada de MH) es una base débil, ya que M^- aceptaría algún protón. **Un ácido débil tiene un *PA* > 0**.

Ácidos polipróticos:

Son ácidos que pueden donar, sucesivamente, varios protones (por molécula). Por ejemplo, el ácido fosfórico, H_3PO_4, es un ácido triprótico, que puede ceder 1, 2 o 3 protones (por molécula).

Presencia de varios ácidos y bases:

Cuando en disolución existen varios ácidos y bases simultáneamente, éstos reaccionan sucesivamente, comenzando por el ácido más fuerte con la base más fuerte (los que presentan mayor diferencia entre *PA*).

Anfolitos:

Son sustancias que pueden actuar como ácidos o como bases.

Volumetrías de neutralización:

Se utilizan para la determinación de la concentración de una disolución ácida o básica, y para ello emplean una disolución básica o ácida, respectivamente, de concentración conocida, llamada solución valorante. De esta forma se construyen las **curvas de neutralización (valoración)**, que consisten en representar en el eje de abscisas el volumen (mL) de solución valorante añadida, y en el eje de ordenadas, el pH resultante.

Punto de equivalencia:

Cuando a una disolución ácida o básica se le añade otra disolución básica o ácida, respectivamente, de forma que el número de equivalentes de ácido y base sea el mismo, se dice que se ha alcanzado el punto de equivalencia.

Indicador:

Sustancia (básica o ácida) que en solución cambia de color en un cierto intervalo de pH.

Disoluciones reguladoras o tampón:

Son aquellas que están formadas por un ácido y una base débiles **conjugados**.

Mientras existan las dos formas conjugadas en solución, el pH se mantendrá en torno al *PA* del par.

© ITES-Paraninfo

PROBLEMAS RESUELTOS

► 10.1. Sobre un diagrama de intervalos de predominio en función del pH, indique las especies predominantes y el pH aproximado en las siguientes disoluciones acuosas (debe poner la expresión a partir de la cual se ha calculado la $[H^+]$ en cada caso y escribir, cuando se produzca(n), la(s) reacción(es) y las concentraciones iniciales y finales de reactivos y productos):

a) H_2SO_4 0,1 *M* + KOH 0,2 *M*.

b) H_2SO_4 0,1 *M* + KOH 0,25 *M*.

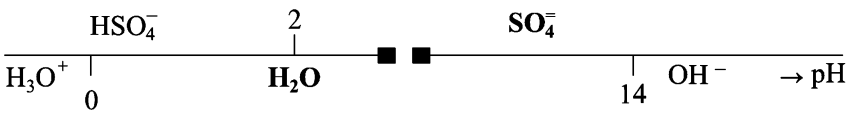
c) H_2S 0,1 *M* + HCl 0,15 *M*.

d) HF 0,1 *M* + $CaSO_3$ 0,1 *M*.

e) HF 0,2 *M* + Na_3PO_4 0,1 *M* + $KHCrO_4$ 0,5 *M*.

RESOLUCIÓN

a)



El H_2SO_4 es un ácido fuerte en su primera disociación, y el KOH es una base fuerte. Se encontrarán totalmente disociados.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^- \qquad KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

Las especies H_3O^+ y OH^- no presentan intervalo de coexistencia común, luego reaccionarán:

	H_3O^+	$+ OH^-$	$\rightarrow 2H_2O$
i	0,1	0,2	
f	→0	0,1	

Especies finales mayoritarias HSO_4^- y OH^- (el K^+ es un ion espectador), no tienen intervalo común de existencia, luego reaccionarán:

	HSO_4^-	$+ OH^-$	$\rightarrow SO_4^= + H_2O$
i	0,1	0,1	0
f	→0	→0	0,1

Quedan como especies finales $SO_4^=$ (y H_2O); el pH se encontrará entre 2 y 14:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-2} \cdot 10^{-14} \cdot \frac{a_{H_2O}}{[SO_4^=]}} = \sqrt{10^{-2} \cdot 10^{-14} \cdot \frac{1}{0,1}} = 3,16 \cdot 10^{-8} \rightarrow pH = 7,5$$

b) El caso es similar al del anterior apartado; las reacciones que se producen ahora son:

	H_3O^+	$+ OH^-$	$\rightarrow 2H_2O$
i	0,1	0,25	
f	→0	0,15	

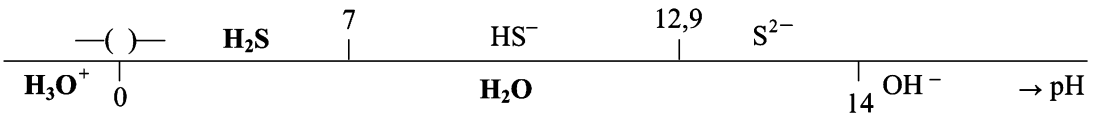
	HSO_4^-	$+ OH^-$	$\rightarrow SO_4^= + H_2O$
i	0,1	0,15	0
f	→0	0,05	0,1

© ITES-Paraninfo

Las especies predominantes finales son $SO_4^{=}$, H_2O y OH^-; el pH se encontrará en el entorno del p*K* del equilibrio H_2O/OH^-, donde coexisten las tres especies.

$$[H^+] = 10^{-14} \cdot \frac{a_{H_2O}}{[OH^-]} = 10^{-14} \cdot \frac{1}{0{,}05} = 2 \cdot 10^{-13} \rightarrow pH = 12{,}7$$

c)



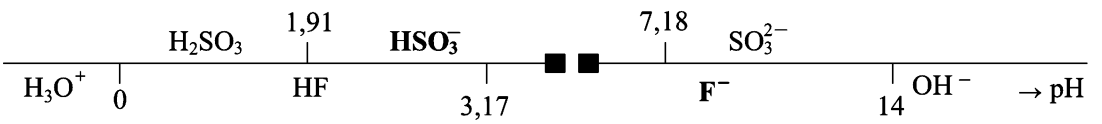
El HCl es un ácido fuerte, por lo que se encontrará totalmente disociado; por tanto, las especies iniciales en disolución serán H_3O^+, Cl^- (ion espectador), H_2S y H_2O, que coexisten en el entorno de pH = 0:

$$[H^+] = [HCl] = 0{,}15; \qquad pH = 0{,}82$$

o bien a partir de la fórmula general:

$$[H^+] = 10^0 \cdot \frac{[H_3O^+]}{a_{H_2O}} = 10^0 \cdot \frac{0{,}15}{1} = 0{,}15 \rightarrow pH = 0{,}82$$

d)



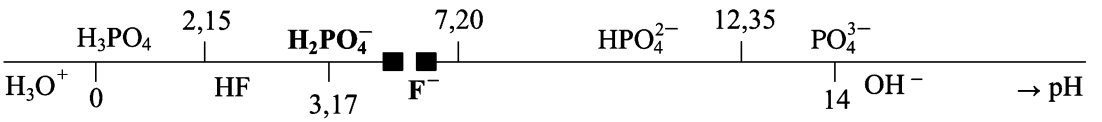
La sal soluble $CaSO_3$ se disocia completamente en $SO_3^{=} + Ca^{2+}$. Especies iniciales: $SO_3^{=}$, Ca^{2+} y HF, no presentan intervalo común de existencia ⇒ reacción:

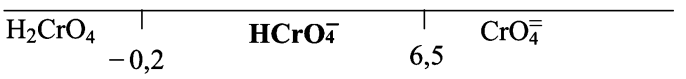
	$SO_3^{=}$	+ HF	→ HSO_3^-	+ F^-
i	0,1	0,1		
f	→0	→0	0,1	0,1

Especies finales: H_2O, HSO_3^- y F^-, coexisten en la zona de pH comprendida entre 3,17 y 7,18:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-7{,}18} \cdot 10^{-3{,}17} \cdot \frac{[HSO_3^-]}{[F^-]}} = \sqrt{10^{-7{,}18} \cdot 10^{-3{,}17} \cdot \frac{0{,}1}{0{,}1}} = 6{,}68 \cdot 10^{-6} \rightarrow pH = 5{,}17$$

e)





© ITES-Paraninfo

Las sales se disocian completamente, de forma que inicialmente se tiene $HCrO_4^-$, PO_4^{3-}, HF, K^+, Na^+ y H_2O, que al no coexistir en ningún intervalo de pH darán lugar a la reacción:

	HF	$+ PO_4^{3-}$	$\rightarrow F^-$	$+ HPO_4^{=}$
i	0,2	0,1		
f	0,1	$\rightarrow 0$	0,1	0,1

sigue la reacción

	HF	$+ HPO_4^{=}$	$\rightarrow F^-$	$+ H_2PO_4^-$
i	0,1	0,1	0,1	0
f	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0$	0,2	0,1

Al final coexisten F^-, $H_2PO_4^-$, $HCrO_4^-$ y H_2O en el intervalo de pH entre 3,17 y 6,5:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-3,17} \cdot 10^{-6,5} \cdot \frac{[HCrO_4^-]}{[F^-]}} = \sqrt{10^{-3,17} \cdot 10^{-6,5} \cdot \frac{0,5}{0,2}} = 2,31 \cdot 10^{-5} \rightarrow pH = 4,64$$

► 10.2. Se tiene una solución que es 0,1 *M* en $NaHSO_3$ y 0,15 *M* en otra especie A. Indique sobre diagramas de intervalo de predominio las especies predominantes y marque sobre ellos el valor aproximado del pH de la solución en el equilibrio, cuando la especie A es la indicada en cada apartado:

a) H_2SO_3

b) H_2SO_4

c) HAc

d) NaAc

e) Na_2SO_3

f) NaOH

g) Na_2SO_4

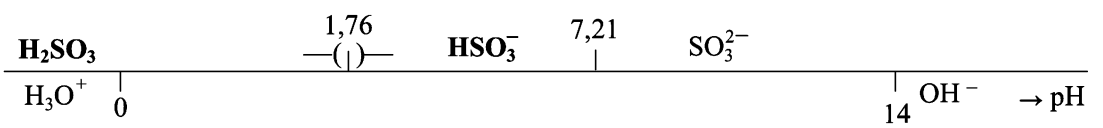
h) $NaHSO_3$

i) $NaHSO_4$

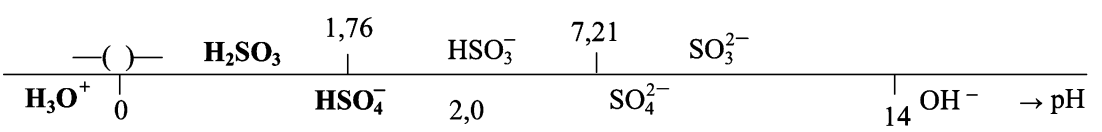
j) NaCl

RESOLUCIÓN

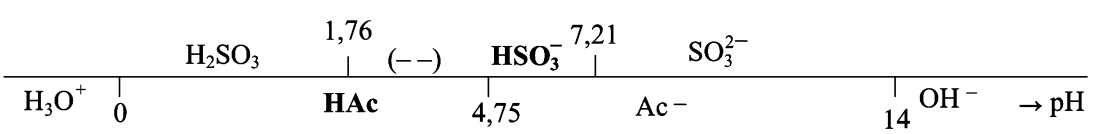
a)



b)

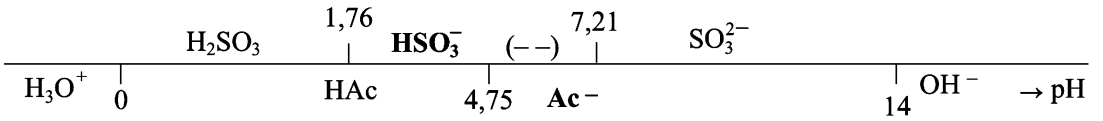


c)

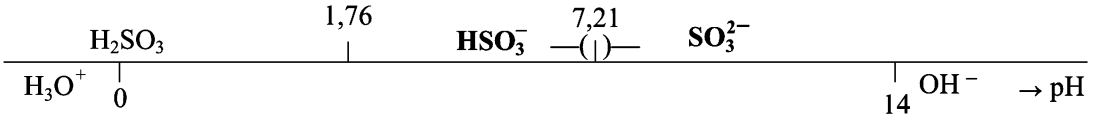


© ITES-Paraninfo

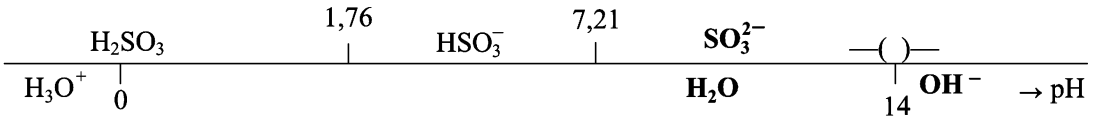
d)



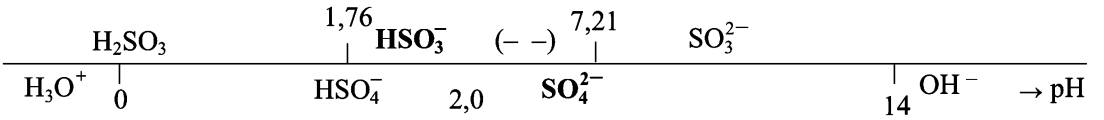
e)



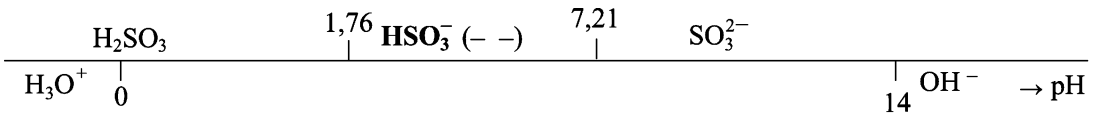
f)



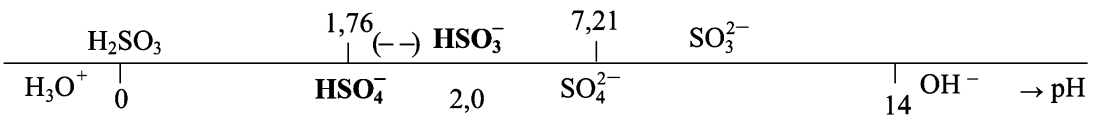
g)



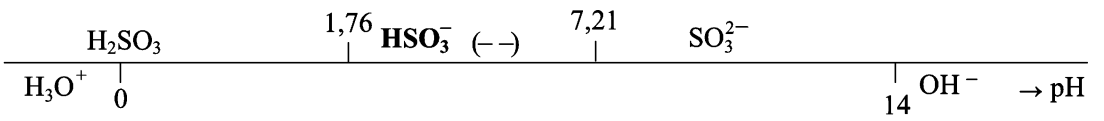
h)



i)



j)



► **10.3.** A un litro de disolución 0,375 *M* de hidrogenosulfito sódico se le añade:

a) 500 mL de disolución 0,24 *M* de acetato sódico.

b) 500 mL de disolución 0,24 *M* de hipoyodito sódico.

Para cada caso, se pide:

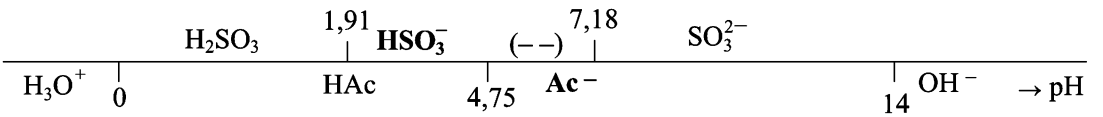
1. Dibuje los diagramas de intervalos de predominio, **señalando** el pH aproximado y las especies predominantes en el equilibrio.

2. Calcule el pH y la concentración de **todas** las especies presentes en disolución.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

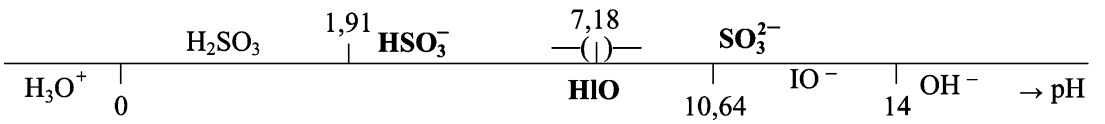
a)



$[H^+] = 1{,}92 \cdot 10^{-6}$ $[OH^-] = 5{,}21 \cdot 10^{-9}$ $[AcH] = 8{,}62 \cdot 10^{-3}$ $[Ac^-] = 0{,}08$ pH = 5,72

$[H_2SO_3] = 3{,}89 \cdot 10^{-5}$ $[HSO_3^-] = 0{,}25$ $[SO_3^=] = 8{,}62 \cdot 10^{-3}$ $[Na^+] = 0{,}33$

b)



$[H^+] = 1{,}404 \cdot 10^{-7}$ $[OH^-] = 7{,}112 \cdot 10^{-8}$ $[HIO] = 0{,}08$ $[IO^-] = 1{,}305 \cdot 10^{-5}$ pH = 6,85

$[H_2SO_3] = 1{,}94 \cdot 10^{-6}$ $[HSO_3^-] = 0{,}17$ $[SO_3^=] = 0{,}08$ $[Na^+] = 0{,}33$

(Todas las concentraciones mol/L)

► 10.4. Indique sobre un diagrama de intervalos de predominio el valor del pH en cada una de las siguientes disoluciones:

a) Hidrogenoftalato (biftalato) de potasio (KHFt) 0,05 *M*.

b) Ftalato de potasio (K_2Ft) 0,05 *M*.

c) Ácido ftálico (H_2Ft) 0,05 *M* + Hidrogenoftalato de potasio 0,04 *M*.

d) Ácido cítrico (H_3Cit) 0,04 *M* + Citrato trisódico (Na_3Cit) 0,03 *M*.

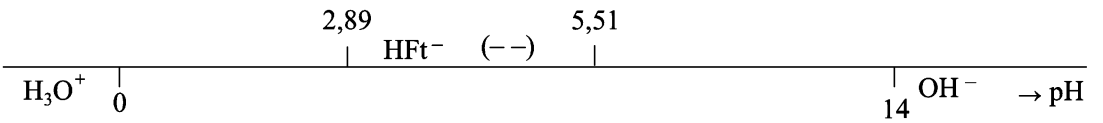
e) Suponiendo las concentraciones anteriores después de mezclar las soluciones b), c) y d) (K_2Ft 0,05 *M* + H_2Ft 0,05 *M* + KHFt 0,04 *M* + H_3Cit 0,04 *M* + Na_3Cit 0,03 *M*), calcule las concentraciones de las especies mayoritarias y el pH en el equilibrio.

Datos: Ácido ftálico, $H_2C_6H_4C_2O_4$: $pk_1 = 2{,}89$; $pk_2 = 5{,}51$

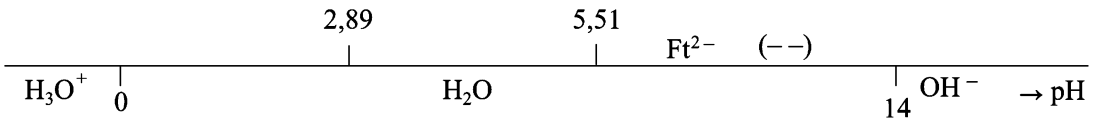
Ácido cítrico $H_3C_3H_5OC_3O_6$: $pk_1 = 3{,}14$; $pk_2 = 4{,}77$; $pk_3 = 6{,}39$

RESOLUCIÓN

a) pH = (2,89 + 5,51)/2 = 4,2

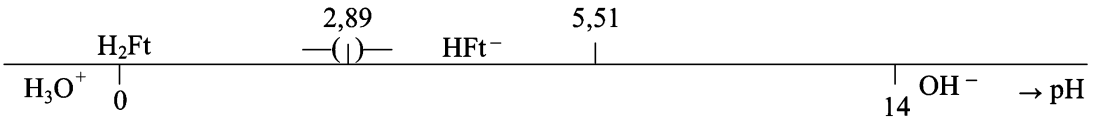


b) pH = (5,51 + 14)/2 − 1/2 log (1/0,05) = 9,10

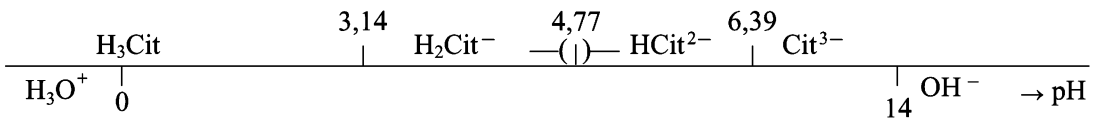


© ITES-Paraninfo

c) pH = 2,89 − log (0,05/0,04) = 2,79



d) pH = 4,77 − log (0,05/0,02) = 4,37



e) Se producirá la siguiente serie de reacciones, empezando por la reacción que implica a las dos especies con mayor diferencia de *PA*:

1.ª)

	H_2Ft	+ Cit^{3-}	⇄ HFt^-	+ $HCit^{2-}$
i	0,05	0,03	0,04	—
f	0,02	→0	0,07	0,03

2.ª)

	H_2Ft	+ Ft^{2-}	⇄ $2HFt^-$
i	0,02	0,05	0,07
f	→0	0,03	0,11

3.ª)

	Ft^{2-}	+ H_3Cit	⇄ HFt^-	+ H_2Cit^-
i	0,03	0,04	0,11	—
f	→0	0,01	0,14	0,03

4.ª)

	$HCit^{2-}$	+ H_3Cit	⇄ $2H_2Cit^-$
i	0,03	0,01	0,03
f	0,02	→0	0,05

Quedan como especies mayotitarias: H_2Cit^-, $HCit^{2-}$ y HFt^-. Estas tres especies coexisten en torno a *PA* = 4,77; por tanto:

pH = 4,77 − log (0,05/0,02) = 4,37 donador principal: H_2Cit^- aceptor principal: $HCit^{2-}$

► 10.5. **a)** Sabiendo que una disolución 0,017 *M* de ácido hipocloroso, HClO, tiene un pH de 4,66 a 25 °C y que la ΔG_f^o de ClO^-(ac) vale −36,8 kJ, calcule la constante de acidez de dicho ácido y su ΔG_f^o.

b) El cloro es uno de los principales desinfectantes utilizados en el tratamiento de aguas. Las formas en las que se utiliza como tal suelen ser el cloro gas y el hipoclorito sódico. En el primer caso, el gas se disuelve en agua y, **una vez disuelto**, sufre la siguiente reacción de **hidrólisis**:

$$Cl_2(ac) + H_2O(l) \rightleftarrows HClO(ac) + Cl^-(ac) + H^+(ac)$$

cuya constante de equilibrio vale, a 25 °C, $4{,}5 \cdot 10^{-4}$. Sabiendo que el calor de reacción vale 21,2 kJ, determine el ΔG_f^o del Cl_2(ac) y el valor de la constante a 80 °C.

© ITES-Paraninfo

c) Si a 25 °C se produce la hidrólisis del 31,3 % del cloro disuelto, calcule la concentración de $Cl_2(ac)$ en el equilibrio a esa temperatura, los litros de $Cl_2(g)$ medidos en condiciones normales (NL) que se tienen que disolver por cada litro de disolución para conseguir dicha concentración y el pH de la disolución.

d) Cuando se emplea ClO^- como desinfectante el pH desempeña un papel muy importante, ya que es la variable que decide cuál es la especie predominante del par $HClO/ClO^-$, y el HClO es un agente bactericida mucho más eficaz que el hipoclorito. Determine el pH y el % de cloro en forma de HClO en una disolución de NaClO 0,1 *M*.

RESOLUCIÓN

a) $HClO + H_2O$: $pH = 4{,}66 = 1/2\ (pK_a + 0) - 1/2 \log (C_a/a_{H_2O})$

$pK_a = 7{,}55 \qquad K_a = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$

$\Delta G^o_r = -RT \ln K_a = 43{,}1$ kJ $= \Delta G^o_f\ [ClO^-(ac)] - \Delta G^o_f\ [HClO(ac)]$

$\Delta G^o_f\ [HClO(ac)]$: $-79{,}9$ kJ

b) $\Delta G^o_r = -RT \ln K = 19{,}1 = \Delta G^o_f\ [HClO(ac)] + \Delta G^o_f\ [Cl^-(ac)] - \Delta G^o_f\ [Cl_2(ac)] - \Delta G^o_f\ [H_2O(l)]$

$\Delta G^o_f\ [Cl_2(ac)]$: 6,9 kJ

$\ln \{K(80^o)/K(25^o)\} = -(\Delta H^o_r/R)\{(1/353) - (1/298)\} \qquad K(80\,°C) = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$

c) $Cl_2 + H_2O(l) = HClO + Cl^- + H^+$

$C(1 - \alpha) \qquad C\alpha \qquad C\alpha \qquad C\alpha \qquad \alpha = 0{,}313 \qquad K = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$

$K = C^3\alpha^3/C(1 - \alpha); \qquad C = 0{,}1\ M; \qquad [Cl_2(ac)] = 0{,}0687\ M \qquad Cl_2(g) = 2{,}24$ NL

$[H^+] = 0{,}0313\ M; \qquad pH = 1{,}50$

d) $(H_2O + ClO^-)$: $pH = 1/2\ (pK_w + pK_a) - 1/2 \log (a_{H_2O}/C_b) =$

$= 1/2\ (14 + 7{,}55) - 1/2 \log (1/0{,}1) = 10{,}28$

$\%\ HClO = 100 \cdot [HClO]/\{[HClO] + [ClO^-]\} = 100 \cdot 1/\{1 + ([ClO^-]/[HClO])\}$

$\%\ HClO = 100 \cdot 1/\{1 + (K_a/[H^+])\} = 0{,}19\ \%$

► 10.6. Se tienen 10 litros de una disolución 0,1 *M* de H_3AsO_4. Dibuje los diagramas de intervalos de predominio en función del pH, indicando las especies predominantes en el equilibrio; calcule el pH y señálelo en el diagrama en cada uno de los siguientes casos:

a) Inicialmente.

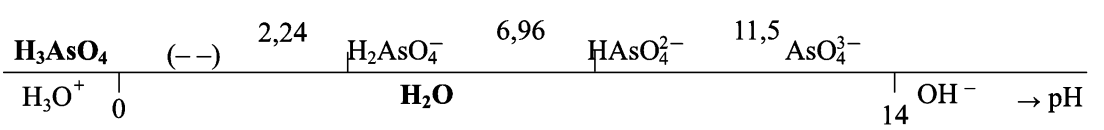
b) Cuando se ha añadido un mol de acetato sódico AcNa.

c) Cuando se han añadido dos moles de acetato sódico AcNa.

d) Cuando se han añadido tres moles de acetato sódico AcNa.

RESOLUCIÓN

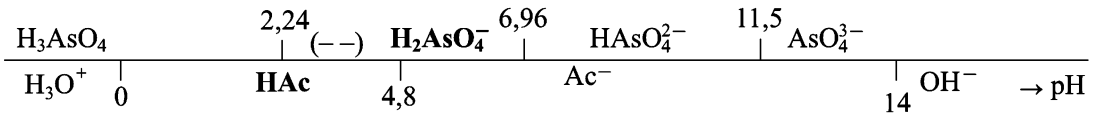
a)



pH = 1,62

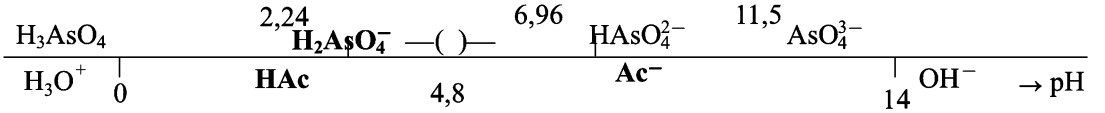
© ITES-Paraninfo

b)



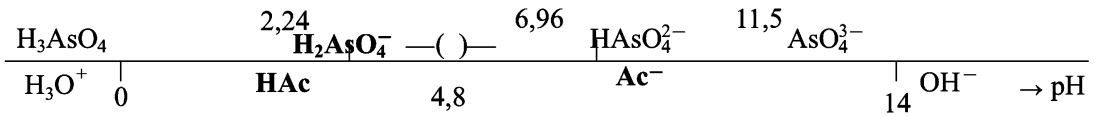
pH = 3,52

c)



pH = 4,8

d)



pH = 5,1

► 10.7. ¿Cuántos g de KOH se deben añadir por cada litro de disolución de HCOOH 0,1 *M* para obtener una solución reguladora de pH 3,90? ¿En cuántas unidades (con dos decimales) se modificará el pH cuando a 1 L de la disolución anterior se le añada 1 mL de HCl 1 *M*?

Datos: PA: 3,74 (HCOOH) 9,24 (NH_3).

RESOLUCIÓN

	HCOOH +	KOH →	HCOO⁻
i	0,1	*x*	
f	0,1 − *x*	→0	*x*

$3{,}90 = 3{,}74 - \log([HCOOH]/[HCOO^-]) = 3{,}74 - \log\{(0{,}1 - x)/x\}$; $x = 0{,}059$

$0{,}059 \cdot PM(56) = 3{,}30$ g de KOH

$pH = 3{,}74 - \log\{(0{,}041 + 0{,}001)/(0{,}059 - 0{,}001)\} = 3{,}88$ $\Delta pH = 0{,}02$

► 10.8. **a)** Dada la disolución formada por las especies y concentraciones que se indican, dibuje el diagrama de intervalos de predominio, señalando las especies predominantes en el equilibrio:

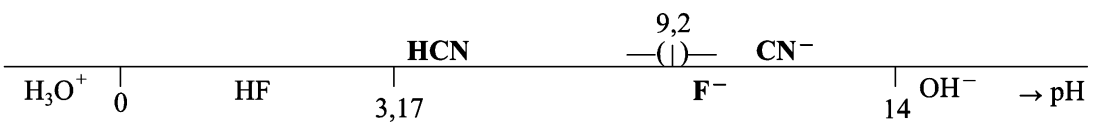
HF 0,1 *M* $pK_a = 3{,}17$

NaCN 0,3 *M* $pK_a = 9{,}2$

b) Calcule el pH y señálelo en su correspondiente diagrama.

RESOLUCIÓN

a)



b) $pH = pK - \log([HCN]/[CN^-]) = 9{,}2 - \log(0{,}1/0{,}2) = 9{,}5$

© ITES-Paraninfo

► 10.9. **a)** Indique cuáles son las especies predominantes en el equilibrio cuando al sistema formado por H_3AsO_4, H_2CO_3, HAc (CH_3COOH) y HCN se le añade NaOH hasta pH constante e igual a:

1. 5
2. 7
3. 10,5

b) Complete el cuadro siguiente:

[redacted]
HAc + Na_2HAsO_4
HCN + NaAc
H_3AsO_4 + KCN
H_3AsO_4 + KCN (0,2 M)

Nota: Las concentraciones iniciales de todas las especies son 0,1 *M*, a menos que se indique lo contrario.

RESOLUCIÓN

a) **1.** pH 5 $H_2AsO_4^-$, H_2CO_3, Ac^-, HCN
2. pH 7 $HAsO_4^{2-}$, HCO_3^-, Ac^-, HCN
3. pH 10,5 $HAsO_4^{2-}$, CO_3^{2-}, Ac^-, CN^-

b)

[redacted]		
HAc + Na_2HAsO_4	$HAc + HAsO_4^{2-} \rightarrow Ac^- + H_2AsO_4^-$	$pH = 1/2(pK_{HAc} + pk_2)$ $pH = 5{,}87$
HCN + NaAc	$HCN + Ac^- \rightarrow CN^- + HAc$	$pH = 1/2(pK_{HAc} + pK_{HCN})$ $pH = 6{,}98$
H_3AsO_4 + KCN	$H_3AsO_4 + CN^- \rightarrow H_2AsO_4^- + HCN$ $2H_2AsO_4^- \rightarrow H_3AsO_4 + HAsO_4^{2-}$	$pH = 1/2(pk_1 + pk_2)$ $pH = 4{,}60$
H_3AsO_4 + KCN (0,2 *M*)	$H_3AsO_4 + 2CN^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2HCN$ $[H_3AsO_4 + CN^- \rightarrow H_2AsO_4^- + HCN$ $H_2AsO_4^- + CN^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + HCN]$	$pH = 1/2(pk_2 + pK_{HCN}) -$ $- 1/2\log([HCN]/[HAsO_4^{2-}])$ $pH = 7{,}94$

► 10.10. **a)** Un ácido H_4A tiene las siguientes constantes sucesivas de disociación: 0,1; $3{,}2 \cdot 10^{-3}$; $7{,}94 \cdot 10^{-7}$ y $3{,}2 \cdot 10^{-9}$. Represente en un mismo gráfico los intervalos de predominio de las especies que se forman en solución acuosa, tanto originadas por el ácido como por el agua.

b) Para soluciones formadas con H_4A (0,1 *M*) y NaCN ($pK = 9{,}2$), determine el pH de equilibrio (expresión y resultado) cuando la concentración añadida de NaCN es:

© ITES-Paraninfo

1. 0
2. 0,2 *M*
3. 0,23 *M*
4. 0,5 *M*

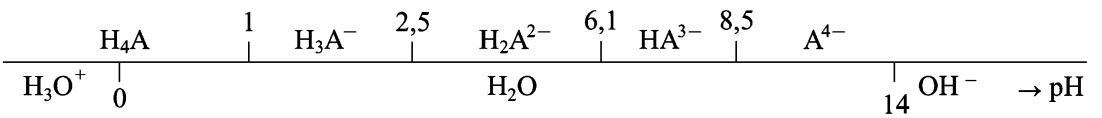
c) Una solución acuosa de ácido carbónico tiene un pH de 5. Determine la concentración de ácido carbónico añadida ($pk_1 = 6{,}37$; $pk_2 = 10{,}32$).

d) El punto de equivalencia en la valoración de un ácido HA (0,1 *M*) con una base fuerte tiene un pH de 9,2. Determine la constante del ácido.

e) La adición de un ácido débil al agua origina una solución que tiene un pH de 7. ¿Qué se puede decir acerca de la constante de dicho ácido?

RESOLUCIÓN

a)



b) 1. $[H^+] = (0{,}1 \cdot 0{,}1)^{1/2}$ pH = 1

b) 2. $[H^+] = (10^{-2{,}5} \cdot 10^{-6{,}1})^{1/2}$ pH = 4,3

b) 3. $[H^+] = 7{,}94 \cdot 10^{-7} \cdot (0{,}07/0{,}03)$ pH = 5,73

b) 4) $[H^+] = 10^{-9{,}2} \cdot (0{,}4/0{,}1)$ pH = 8,60

c) $[H^+] = 10^{-5} = (10^{-6{,}37} \cdot C)^{1/2} \Rightarrow C = 2{,}34 \cdot 10^{-4}$

d) $[H^+] = 10^{-9{,}2} = (K \cdot 10^{-14}/0{,}1)^{1/2} \Rightarrow K = 3{,}98 \cdot 10^{-6}$

e) Debe ser menor de 10^{-14} (el agua es un donador más fuerte y el ácido no cuenta).

► 10.11. Se colocan 100 mL de una disolución 0,01 *M* de Na_2CO_3 en un erlenmeyer y se añade a continuación, gota a gota, una disolución 0,2 *M* de ácido clorhídrico. Complete el siguiente cuadro:

HCl mL	En el equilibrio				Cálculo del pH	
	Ácido (A)		Base (B)			
	Fórmula	M	Fórmula	M	Fórmula	pH
0	H_2O	$a = 1$	CO_3^{2-}	0,01	$pH = 1/2(pK_{H_2O} + pk_2) - 1/2 \log (C_A/C_B)$	11,2
2,5						
5						
7,5						
10						
11						

Nota: No considere el cambio de volumen en la solución valorada.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

HCl mL	En el equilibrio				Cálculo del pH	
	Ácido (A)		Base (B)			
	Fórmula	M	Fórmula	M	Fórmula	pH
0	H_2O	a = 1	CO_3^{2-}	0,01	$pH = 1/2(pK_{H_2O} + pk_2) - 1/2 \log (C_A/C_B)$	11,2
2,5	HCO_3^-	0,005	CO_3^{2-}	0,005	$pH = pk_2 - \log (C_A/C_B)$	10,3
5	HCO_3^-	0,01	HCO_3^-	0,01	$pH = 1/2 (pk_1 + pk_2) - 1/2 \log (C_A/C_B)$	8,3
7,5	H_2CO_3	0,005	HCO_3^-	0,005	$pH = pk_1 - \log (C_A/C_B)$	6,3
10	H_2CO_3	0,01	H_2O	a = 1	$pH = 1/2 (pK_{H_3O^+} + pk_1) - 1/2 \log (C_A/C_B)$	4,2
11	H_3O^+	0,002	H_2O	a = 1	$pH = pK_{H_3O^+} - \log (C_A/C_B)$	2,7

▶ 10.12. Complete el Cuadro 10.1.

RESOLUCIÓN (*Véase* el Cuadro 10.2.)

▶ 10.13. **a)** A 500 mL de una solución de HCN 1 *M* se le añaden 500 mL de una solución de NaCN de concentración desconocida, obteniéndose una solución *A*. En el equilibrio, el pH de esta solución (*A*) es 9. Calcule la concentración de NaCN en la solución inicial y las concentraciones en la solución *A* de todas las especies presentes, representándolas en un diagrama de intervalos de predominio.

b) A continuación, a esta solución se le añaden 0,5 mol de HNO_2 (sin variar el volumen), obteniéndose una solución *B*. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies en el equilibrio, representándolas en un diagrama de intervalos de predominio. Indique las reacciones que tengan lugar.

c) Se prepara 1 L de una solución C de pH = 12,2, añadiendo 0,5 mol de Na_2HPO_4 y la cantidad necesaria de Na_3PO_4. Calcule dicha cantidad (moles) y las concentraciones de todas las especies presentes, representándolas en un diagrama de intervalos de predominio.

d) Se mezclan las soluciones *B* y *C*. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies en equilibrio, representándolas en un diagrama de intervalos de predominio. Indique las reacciones que tengan lugar.

Datos: p*K*a: HNO_2/NO_2^- = 3,15 HCN/CN^- = 9,21 HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} = 12,35

$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ = 7,35

RESOLUCIÓN

a) $\left.\begin{array}{l}\text{500 mL HCN 1 } M + \\ + \text{ 500 mL NaCN } X\ M\end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{l}\text{Solución } A \\ \text{1000 mL HCN 0,5 } M \text{ y NaCN } X/2\ M\end{array}$ pH = 9

HCN 9,21 CN^-

$$[H^+] = 10^{-9,21} \cdot \frac{[HCN]}{[CN^-]} = 10^{-9} \Rightarrow [CN^-] = 0,308\ M$$

Concentración inicial de NaCN = $X = 2 \cdot 0,308 = 0,616\ M$

Concentraciones en la solución *A*

$[HCN] = 0,5\ M$ $[CN^-] = 0,308\ M$ $[Na^+] = 0,308\ M$ $[H^+] = 10^{-9}\ M$

© ITES-Paraninfo

CUADRO 10.1

Especies disueltas	Donadores		Aceptores		Equilibrio	
	Fórmula	[ ]	Fórmula	[ ]	Intervalos de predominio	Expresión para el cálculo de $[H^+]$
AcH 0,1 *M* NH_3 0,1 *M*	AcH	0,1 *M*	NH_3	0,1 *M*	**AcH** **4,75** **Ac^-** **NH_4^+** **9,25** **NH_3**	$[H^+] = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 10^{-9,25} \frac{0,1}{0,1}}$
Ácido ? 0,1 *M* NaCN 0,1 *M*						pH = 9,21
HCN 0,1 *M* **AcNa ?**						pH = 6,82
$NaHSO_3$ 0,1 *M*						
H_2CO_3 0,1 *M* AcH 0,1 *M* H_2SO_3 0,1 *M*						
NaOH 0,05 *M* KOH 0,05 *M*						

Potenciales aceptores: *PA*: HCN/CN^-: 9,21; H_2SO_3/HSO_3^-: 1,76; HSO_3^-/SO_3^{2-}: 7,21; H_2CO_3/HCO_3^-: 6,35; HCO_3^-/CO_3^{2-}: 10,33

© ITES-Paraninfo

CUADRO 10.2

Especies disueltas	Donadores		Aceptores		Equilibrio	
	Fórmula	[ ]	Fórmula	[ ]	Intervalos de predominio	Expresión para el cálculo de $[H^+]$
AcH 0,1 *M* NH_3 0,1 *M*	AcH	0,1 M	NH_3	0,1 M	**AcH 4,75 Ac^-** **NH_4^+ 9,25 NH_3**	$[H^+] = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 10^{-9,25} \frac{0,1}{0,1}}$
Ácido ? 0,1 *M* NaCN 0,1 *M*	HCN	0,1	CN^-	0,1	**HCN 9,21 CN^-**	**pH = 9,21** $10^{-9,21} = K_a \frac{0,1}{0,1}$
HCN 0,1 *M* **AcNa ?**	HCN	0,1	Ac^-	0,05	**AcH 4,75 Ac^-** **HCN 9,21 CN^-**	**pH = 6,82** $10^{-6,82} = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 10^{-9,21} \frac{0,1}{[Ac^-]}}$
$NaHSO_3$ 0,1 *M*	HSO_3^-	0,1	HSO_3^-	0,1	**H_2SO_3 1,76 HSO_3^- 7,21 SO_3^{2-}**	$[H^+] = \sqrt{10^{-1,76} \cdot 10^{-7,21}}$
H_2CO_3 0,1 *M* AcH 0,1 *M* H_2SO_3 0,1 *M*	H_2SO_3	0,1	H_2O	a = 1	**H_2SO_3 1,76 HSO_3^-** **H_3O^+ 0 H_2O**	$[H^+] = \sqrt{10^0 \cdot 10^{-1,76} \frac{0,1}{1}}$
NaOH 0,05 *M* KOH 0,05 *M*	H_2O	a = 1	OH^-	0,1	**H_2O 14 OH^-**	$[H^+] = 10^{-14} \frac{0,1}{1}$

Nota: Donadores y aceptores se refiere a los más fuertes.

© ITES-Paraninfo

b) Solución *A* (1000 mL) + + 0,5 mol HNO_2 ⇒ Solución *B*
1000 mL HCN 0,5 *M*, CN^- 0,308 *M*, HNO_2 0,5 *M*

		HCN	9,21	CN^-	Estado inicial
HNO_2	3,15	NO_2^-		→pH	

Reacción:	CN^- +	HNO_2 →	HCN +	NO_2^-
Concentración inicial:	0,308	0,5	0,5	
Concentraciones finales:	**→0**	**0,192**	**0,808**	**0,308**

		HCN	9,21	CN^-	Estado de equilibrio
HNO_2	3,15	**NO_2^-**		→pH	

Equilibrio determinado por el par HNO_2/NO_2^-

$$[H^+] = 10^{-3,15} \cdot \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} = 10^{-3,35} \quad \mathbf{pH = 3,35}$$

c) 1000 mL Solución *C* = Na_2HPO_4 0,5 *M* + Na_3PO_4 *X M* ⇒ pH = 12,2

HPO_4^{2-}	12,35	PO_4^{3-}

$$[H^+] = 10^{-12,35} \cdot \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = 10^{-12,2} \Rightarrow [PO_4^{3-}] = 0,354\ M$$

Cantidad de Na_3PO_4 0,354 mol

Concentraciones en la solución *C*

$[HPO_4^{2-}] = 0,5\ M$ $[PO_4^{3-}] = 0,354\ M$ $[Na^+] = 2,062\ M$ $[H^+] = 10^{-12,2}\ M$

d) 1000 mL Solución *B* + + 1000 mL Solución *C* ⇒ 2000 mL Solución *D*

Estado inicial

			0,404 *M*				
			HCN	9,21	CN^-		→pH
HNO_2 0,096 *M*	3,15	**NO_2^-** 0,154 *M*			**HPO_4^{2-}** 0,25 *M*	12,35	**PO_4^{3-}** 0,177 *M*

Primera reacción	PO_4^{3-}	+	HNO_2	→	HPO_4^{2-}	+ NO_2^-
Concentración inicial	0,177		0,096		0,25	0,154
Concentraciones finales	0,081		→0		0,346	0,25

Segunda reacción	PO_4^{3-}	+	HCN	→	HPO_4^{2-}	+ CN^-
Concentración inicial	0,081		0,404		0,346	
Concentraciones finales	→0		0,323		0,427	0,081

© ITES-Paraninfo

Estado de equilibrio

			0,323 *M*		0,081 *M*			
			HCN	9,21	**CN^-**			
HNO_2	3,15	**NO_2^-** 0,25 *M*			**HPO_4^{2-}** 0,427 *M*	12,35	PO_4^{3-}	→ pH

Equilibrio determinado por el par HCN/CN^-

$$[H^+] = 10^{-9,21} \cdot \frac{[HCN]}{[CN^-]} = 10^{-8,6} \quad \mathbf{pH = 8,6}$$

▶ 10.14. **a)** El ácido sulfúrico es uno de los ácidos fuertes, pero sólo en su primera disociación. A partir de los datos de las tablas de termoquímica, calcule el valor de la segunda constante de disociación de dicho ácido a 25 °C.

$$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^= + H^+ \qquad \Delta G_r^o = -744,6 - (-755,9) = +11,3 \text{ kJ/mol}$$

$$K_2 = \exp(-\Delta G_r^o/R \cdot 298) = 0,01$$

b) Siendo -100 J/K el valor de la entropía de la reacción de disociación del ácido hipocloroso HClO y $2,8 \cdot 10^{-8}$ el valor de su constante de acidez a 25 °C (pK = 7,55), determine el valor de dicha constante a 40 °C.

$$\Delta G_r^o = -R \cdot 298 \cdot \ln K_{298} = +43\,088 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_r^o = \Delta G_r^o + 298 \cdot \Delta S_r^o = +13\,288 \text{ J/mol (Endotérmica)}$$

$$\Delta G_{r_{313}}^o = 13\,288 - 313 \cdot (-100) = +44\,588 \text{ J/mol}$$

$$K_{313} = \exp(-44\,588/R \cdot 313) = 3,6 \cdot 10^{-8}$$

(También se puede resolver mediante la ecuación de Van't Hoff.)

c) Compare los valores de la constante anterior, a 25 °C y a 40 °C. ¿Se podría predecir el sentido de dicha variación? ¿Por qué?

$K_{313} > K_{298}$ Al pasar de 25° a 40 °C, *K* aumenta, como cabe esperar de la aplicación del principio de Le Chatelier a una reacción endotérmica.

d) El ácido hipocloroso HClO es un eficaz agente desinfectante del agua, lo mismo que su base conjugada, el ion hipoclorito, aunque este último lo es en mucha menor medida. A la vista de la información suministrada, justifique qué solución tendrá mayor poder desinfectante a 25 °C, una solución 0,1 *M* de HClO a pH 7 o la misma a pH 8.

En una solución 0,1 *M* de ácido hipocloroso, a pH 7 predomina la especie HClO (de mayor poder desinfectante), mientras que a pH 8 predomina el ClO^-. Para la misma concentración del ácido hay mucho más HClO a pH 7 que a pH 8, luego es más desinfectante la solución a pH 7.

e) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio de disociación del HClO, cuando a la disolución se le añada ácido sulfúrico? ¿Por qué?

Hacia la izquierda, se reduce la disociación del HClO por el efecto del ion común H^+, de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

© ITES-Paraninfo

f) Determine a 25 °C el pH de equilibrio cuando a una disolución que es 0,1 *M* en HClO y 0,02 *M* en H_2SO_4 se le añaden las siguientes cantidades de NaOH en forma sólida, y por litro de disolución:

1. 0,01 mol H_2SO_4 (0,01) + H_2O ⇒ Reacción completa (ácido fuerte + agua): pH = 2

2. 0,04 mol HClO (0,1) + SO_4^{2-} (0,02) ⇒ No hay reacción: pH = 4,42

3. 0,14 mol H_2O + ClO^- (0,1) ⇒ No hay reacción: pH = 10,28

4. 0,20 mol H_2O + NaOH (0,06) ⇒ Reacción completa (base fuerte + agua): pH = 12,78

Nota: Se indica el ácido + base más fuertes en el equilibrio final. Los valores de constantes utilizadas han sido: $pK_2(H_2SO_4) = 2$ y $pK(HClO) = 7{,}55$.

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 10.1. ¿Qué reacciones se producirán si se mezclan en solución acuosa los siguientes compuestos?:

a) NaH_2PO_4 + HCl

b) NaH_2PO_4 + HF

c) NaH_2PO_4 + NH_3

d) NaH_2PO_4 + NH_4CH_3COO

▶ 10.2. Se colocan 50,0 mL de disolución 0,10 *M* de hidróxido sódico en un erlenmeyer y se añade a continuación, gota a gota, una disolución 0,10 *M* de ácido clorhídrico. Se pide:

Halle el pH de la mezcla resultante que queda en el erlenmeyer después de añadir 0, 10, 40, 50, 51 y 60 mL de solución valorante.

▶ 10.3. Se diluyen con agua hasta 100 mL, 20 mL de amoníaco 0,50 *N* y se valoran con ácido clorhídrico 0,50 *N*. Calcule el valor del pH de la solución en los siguientes casos:

a) Al principio.

b) Después de añadir 10 mL de solución valorante.

c) En el punto de equivalencia.

d) Después de añadir 50 mL de la solución valorante.

▶ 10.4. ¿Cuántos gramos de $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ deben de añadirse a 100 mL de solución 0,10 *N* en ácido clorhídrico para cambiar su pH a 4,4?

▶ 10.5. Determine en qué proporción hay que mezclar una solución de HF cuyo pH es 2,08 y otra de NaF cuyo pH es 8,23 para que el pH de la mezcla resultante valga 3,15.

Se forma una solución *X* con tres partes de la solución de HF y una de la de NaF:

a) Calcule el pH tras hacer borbotear a través de 500 mL de *X*, 50 mL de HCl(g) a 32 °C y 2 atm (suponga que no hay variación de volumen).

b) ¿Qué cantidad de NaOH(s) habría que añadir a 100 mL de *X* para lograr un pH = 4?

© ITES-Paraninfo

► 10.6. Supóngase 1 litro de disolución que contiene 0,10 moles de ácido acético y 0,10 moles de acetato sódico.

a) Calcule el pH de esta solución tampón.

b) Calcule el pH resultante después de añadir a la dicha solución 0,010 moles de NaOH.

c) Ídem después de añadir 0,010 moles de HCl.

d) Calcule el número de moles de HCl que deben añadirse a 1 litro de agua para obtener una disolución cuyo pH sea el del apartado a).

e) Calcule el pH de esta solución después de añadirle 0,010 moles de NaOH.

f) Ídem después de añadir 0,010 moles de HCl.

► 10.7. **a)** Calcule el pH de las siguientes soluciones:

1. 0,1 *M* HAc y 0,1 *M* NH_4Cl

2. 0,1 *M* Na_2CrO_4

3. 0,1 *M* HF, 0,1 *M* HCN y 0,05 *M* KOH

4. 0,1 *M* HCN y 0,05 *M* NaAc

5. 0,1 *M* $NaHSO_3$

6. 0,1 *M* NH_4F

b) ¿Cuántos gramos de NaCN deben disolverse en 1 litro de HCN 0,2 *M* para obtener una solución de pH = 10?

c) Al disolver 0,2 moles de un ácido HX para obtener 1 litro de disolución se encontró un pH = 2,60. ¿Cuánto vale K_a para el par HX/X^-?

► 10.8. El pH de una solución 0,1 *M* de bicarbonato sódico es de 8,34 y el pH de una solución 0,1 *M* de carbonato sódico es 11,66. ¿Cuál será el pH de una solución 0,1 *M* de ácido carbónico?

Nota: No utilice los datos de las constantes de acidez.

► 10.9. Calcule el pH de las siguientes soluciones:

a) 0,1 *M* de nitrito potásico.

b) 0,1 *M* de cloruro amónico y 0,1 *M* de ácido fórmico (HCOOH).

c) 500 mL de HCl 4 *M*, 100 mL de NaOH 2 *M* y 400 mL de NH_3 2,5 *M*.

d) Un mol de NH_3, un mol de cloruro amónico y 0,4 moles de NaOH en 1 L de agua.

► 10.10. Calcule el pH de las siguientes soluciones:

a) 0,1 *M* NH_4Cl

b) 0,1 *M* Na_2CO_3

c) 0,1 *M* HAc y 0,2 *M* NaAc

© ITES-Paraninfo

▶ 10.11. Calcule el pH de las siguientes soluciones:

a) 0,1 *M* de sulfito sódico.

b) 250 mL de ácido nítrico 4 *M* + 500 mL de KOH 3 *M* + 250 mL de amoníaco 2 *M*.

c) 0,3 *M* de acetato sódico y 0,1 *M* de ácido clorhídrico.

d) 250 mL de NaOH 0,2 *N* + 500 mL de ácido acético 0,1 *N* + 250 mL de HCl 0,1 *N*.

e) 500 mL de ácido acético 0,5 *N* a los que se añaden 10 g de cloruro amónico (s).

f) En 1 litro se tienen 0,5 moles de HF, 0,5 moles de NaF y 0,2 moles de NaOH.

▶ 10.12. Calcule el pH de las siguientes soluciones:

a) 20 mL de NH_3 0,5 *M* + HCl 0,5 *M* necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

b) 20 mL de CH_3COOH 0,5 *M* + 30 mL NaOH 0,5 *M*.

▶ 10.13. Calcule el pH de equilibrio en las siguientes soluciones, cuyas concentraciones molares se indican entre paréntesis:

a) NaCl (0,2) + KNO_3 (0,1)

b) H_3PO_4 (0,02) + NaOH (0,04)

c) H_3PO_4 (0,05) + $Ca(OH)_2$ (0,05)

d) Na_3PO_4 (0,06) + HCl (0,02)

e) HCl (0,01) + HF (0,1)

f) HF (0,01) + KCl (0,04)

g) KH_2PO_4 (0,1) + NH_3 (0,1) + HF (0,1)

h) K_2HPO_4 (0,1) + NH_3 (0,1) + HF (0,1)

i) Na_2HPO_4 (0,15)

j) Na_3PO_4 (0,1) + H_3PO_4 (0,05)

k) NaH_2PO_4 (0,1) + Na_3PO_4 (0,1)

l) Na_3PO_4 (0,03) + HF (0,01)

m) HCl (0,01) + KF (0,01)

n) HCl (0,01) + HI (0,1)

▶ 10.14. **a)** Con objeto de determinar la constante de acidez, K_a, de un ácido monoprótico AH, se prepara 1 L de disolución 0,5 *M* de dicho ácido, a la que se adicionan 0,25 moles de hidróxido sódico. Una vez alcanzado el equilibrio, el pH resulta ser 5.

1. ¿Cuánto vale K_a? ¿Cuáles serán las concentraciones de A^- y AH en el equilibrio?

b) Sobre un diagrama de intervalos de predominio en función del pH, indique las especies predominantes y el pH de equilibrio en las siguientes disoluciones acuosas:

2. H_2S (0,1 *M*) + HCl (0,15 *M*) (concentraciones iniciales)

3. HF (0,1 *M*) + $CaSO_3$ (0,1 *M*) (concentraciones iniciales)

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 10.1

a) Sí, $HCl + H_2PO_4^- \rightarrow Cl^- + H_3PO_4$

b) No

c) Sí, $H_2PO_4^- + NH_3 \rightarrow HPO_4^{2-} + NH_4^+$

d) No

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 10.2

13; 12,9; 12; 7; 3; 2

RESOLUCIÓN 10.3

a) 11,12 **b)** 9,3 **c)** 5,16 **d)** 1,0

RESOLUCIÓN 10.4

1,98 g

RESOLUCIÓN 10.5

$F^-/HF = 1/2$

a) 2,85 **b)** 0,23 g

RESOLUCIÓN 10.6

a) 4,74 **c)** 4,65 **e)** 12,0

b) 4,83 **d)** $10^{-4,74}$ moles **f)** 2

RESOLUCIÓN 10.7

a) 2,87; 9,75; 3,17; 6,82; 4,54; 6,21 **b)** 60,27 g **c)** $3,15 \cdot 10^{-5}$

RESOLUCIÓN 10.8

3,68

RESOLUCIÓN 10.9

a) 8,07 **b)** 2,40 **c)** 0,097 **d)** 9,61

RESOLUCIÓN 10.10

a) 5,12 **b)** 11,67 **c)** 5,04

RESOLUCIÓN 10.11

a) 10,09 **c)** 5,04 **e)** 2,52

b) 13,7 **d)** 4,74 **f)** 3,54

RESOLUCIÓN 10.12

a) 4,92 **b)** 13,0

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 10.13

a) 7	**e)** 2	**i)** 9,775	**m)** 2,6
b) 9,775	**f)** 2,6	**j)** 9,775	**n)** 0,96
c) 9,775	**g)** 5,2	**k)** 9,775	
d) 12,65	**h)** 8,225	**l)** 12,65	

RESOLUCIÓN 10.14

1. $K_a = 10^{-5}$ $[A^-] = [AH] = 0{,}25\ M$

2. Especies predominantes: $[H^+](H_3O^+) = 0{,}15\ M$ y $[H_2S] = 0{,}1\ M$ pH = 0,824

3. Especies predominantes: $[F^-] = 0{,}1\ M$ y $[HSO_3^-] = 0{,}1\ M$ pH = 5,175

© ITES-Paraninfo

11

En este capítulo...

11.1. Definiciones, conceptos previos y notación

Problemas resueltos

Problemas propuestos

Soluciones de los problemas propuestos

Equilibrios redox

© ITES-Paraninfo

11.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Reacción redox

Las reacciones **redox** son reacciones de intercambio de electrones, razón por la cual los números de oxidación (N.O.) de algunos elementos en los productos son distintos a los números de oxidación de dichos elementos en los reactivos (esto no ocurre en las reacciones ácido-base).

Oxidantes, OX:

Son especies que toman o aceptan electrones (por tanto, se reducen), oxidando a la especie de la que los toman. El oxidante disminuye su N.O. al tomar e^-.

Reductores, R:

Son especies donadoras de electrones (por tanto, se oxidan), reduciendo a la especie que los acepta. El reductor aumenta su N.O. al ceder e^-.

Desde el punto de vista de la transferencia de partículas, reductor equivale a ácido (donador de protones) y oxidante a base (aceptor de protones).

Semirreacciones y constantes de equilibrio:

$M_R \rightleftarrows M_{OX} + me^-$

Semirreacción de oxidación $\quad K_M = \dfrac{[M_{OX}][e]^m}{[M_R]}$

$N_{OX} + ne^- \rightleftarrows N_R$

Semirreacción de reducción $\quad K_N = \dfrac{[N_{OX}][e]^n}{[N_R]}$

$nM_R + mN_{OX} \rightleftarrows nM_R + mN_{OX}$

Reacción global $\quad K_{global} = \dfrac{[M_{OX}]^n[N_R]^m}{[M_R]^n[N_{OX}]^m} = \dfrac{K_M^n}{K_N^m}$

La reacción global se obtiene multiplicando por m la semirreacción de reducción, multiplicando por n la semirreacción de oxidación y sumándolas.

Potencial de reducción, E:

El potencial de reducción del par N_{OX}/N_R, E_N: es una medida (en voltios) de la tendencia de N_{OX} a reducirse (a aceptar e^-): $N_{OX} + ne^- \rightleftarrows N_R$.

Un valor elevado del potencial E_N indica un gran carácter oxidante de la especie N_{OX}: tendrá gran tendencia a oxidar a otras especies.

El potencial y la variación de energía libre de reducción están directamente relacionados por la siguiente expresión:

$$\Delta G = -n \cdot E_N \cdot F$$

F = cte. de Faraday = carga (en culombios) de 1 mol de e^-.

$F = N_A \cdot q_e = 6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}6022 \cdot 10^{-19} = 96\,500$ C/mol $= 96\,500$ J/(V · mol).

Potencial normal de reducción, E^o:

El potencial normal de reducción del par N_{OX}/N_R, E_N^o se define igual que el anterior, pero con las actividades de N_{OX} y N_R iguales a 1.

$$\Delta G^o = -n \cdot E_N^o \cdot F$$

© ITES-Paraninfo

Se adopta como origen de escala ($E^o = 0$) el potencial normal de reducción del par H^+/H_2 ($[H^+] = 1$, $P_{H_2} = 1$ atm).

Conectando dos soluciones, una con M_{OX} y M_R, y otra con N_{OX} y N_R, se forma una pila en la que se puede medir entre ambas una diferencia de potencial o fuerza electromotriz, **FEM** $= \pm(E_M - E_N)$.

Si $E_M > E_N$ es M_{OX} el que se reduce ($M_{OX} \rightarrow M_R$) oxidando a N_R ($N_R \rightarrow N_{OX}$).

Si $E_M < E_N$ es N_{OX} el que se reduce ($N_{OX} \rightarrow N_R$) oxidando a M_R ($M_R \rightarrow M_{OX}$).

Si $E_M = E_N \rightarrow$ equilibrio.

Serie electroquímica:

Es la ordenación de los pares N_{OX}/N_R, en función de sus potenciales normales de reducción E^o.

Un oxidante de un par de la serie se reducirá en contacto con cualquier reductor de otro par con menor E^o (lógicamente, siempre que sus actividades sean 1).

Ecuación de Nernst:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q \qquad E_M = E_M^o + \frac{0{,}059}{m} \log \frac{[M_{OX}]}{[M_R]} \quad \text{(a 298 K)}$$

Potencial normal, potencial aceptor (*PA*) y constante de equilibrio:

Para las semirreacciones:

$$E_M^o = -\frac{\Delta G^o}{mF} = -\frac{RT}{mF} \ln K_M = 0{,}059 \frac{1}{m} pK_M = 0{,}059 \cdot PA \quad \text{(a 298 K)} \quad PA = \frac{pK_M}{m} = \frac{E_M^o}{0{,}059}$$

$$E_M = 0{,}059 \cdot pe$$

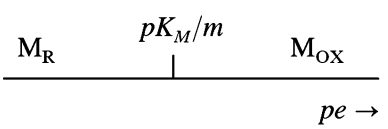
Para la reacción global, en el equilibrio, se verifica que $E_M = E_N$, de donde:

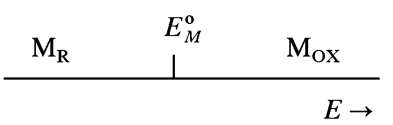
$$\log K_{\text{global}} = m \cdot n \cdot \frac{E_N^o - E_M^o}{0{,}059} \quad (\text{si } m \neq n)$$

$$\log K_{\text{global}} = m \cdot \frac{E_N^o - E_M^o}{0{,}059} \quad (\text{si } m = n)$$

Intervalos de predominio:

Los intervalos de predominio pueden representarse en función del potencial E, o bien en función del pe ($-\log[e]$).

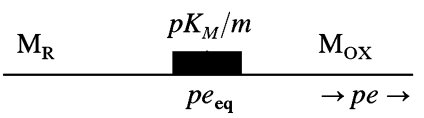




Cálculo de concentraciones en equilibrios redox:

pe de equilibrio en torno a un *PA*:

Donador y aceptor más fuertes pertenecientes al mismo par



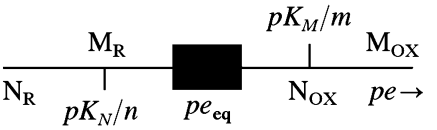
$$[e] = \sqrt[m]{K_M \frac{[M_R]}{[M_{OX}]}}$$

(tomando logaritmos se obtiene la ecuación de Nernst)

© ITES-Paraninfo

pe de equilibrio entre dos *PA*:

Donador y aceptor más fuertes pertenecientes a pares distintos



$$[e] = \sqrt[m+n]{K_M K_N \frac{m[M_R]}{n[N_{OX}]}}$$

Presencia de especies sólidas:

Ha de verificarse previamente la existencia del sólido, para lo cual es muy útil establecer los **intervalos de existencia.**

$$M_R(s) \rightleftarrows M_{OX}(ac) + me^- \qquad K_M = [M_{OX}][e]^m \qquad pe_{M(s)} = (1/m)\cdot pK_M - (1/m)\cdot pC_M$$

$pe_{M(s)}$ = valor del *pe* que establece el límite de existencia del sólido.

Influencia del pH:

El pH influye en reacciones en las que aparecen OH^- o H^+, por lo que hay que corregir la constante K_M con el valor de pH, y definir así una nueva constante, $K_{M(H)}$.

$$M_R \rightleftarrows M_{OX} + hH^+ + me^- \qquad K_M = \frac{[M_{OX}][e]^m[H^+]^h}{[M_R]} \qquad K_{M(H)} = \frac{K_M}{[H^+]^h}$$

$$PA_{M(H)} = \frac{E^o}{0{,}059} - \frac{h}{m}\cdot \text{pH}$$

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 11.1. Calcule el potencial de cada una de las siguientes disoluciones, detallando sobre un diagrama de intervalos de predominio las especies predominantes y el valor aproximado del *pe*. Escriba la expresión a partir de la cual calcula $[e^-]$ en cada caso y la reacción, si la hubiese, con las concentraciones iniciales y finales de reactivos y productos.

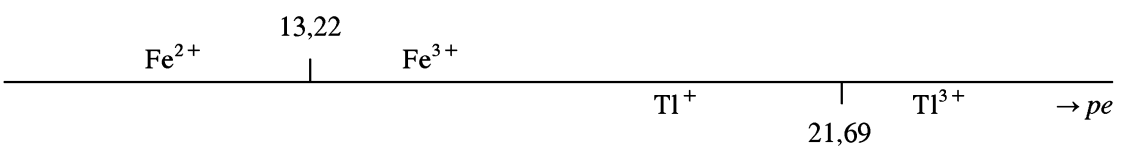
a) Fe^{2+} 1 *M* + Tl^{3+} 0,2 *M* $\qquad E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}78$ V $\quad E^o(Tl^{3+}/Tl^+) = 1{,}28$ V

b) Fe^{2+} 0,2 *M* + Tl^{3+} 0,1 *M*

c) I^- 0,2 *M* + HClO 0,02 *M* a pH = 4 $\qquad E^o(HClO/Cl^-) = 1{,}50$ V $\quad E^o(IO_3^-/I^-) = 1{,}02$ V

RESOLUCIÓN

a) Fe^{2+} 1 *M* + Tl^{3+} 0,2 *M*



© ITES-Paraninfo

Las especies iniciales no tienen intervalo de coexistencia ⇒ hay reacción:

	$2Fe^{2+}$	+ Tl^{3+}	→ $2Fe^{3+}$	+ Tl^{+}
i	1	0,2	0	0
r	0,4	0,2	0,4	0,2
f	0,6	→0	0,4	0,2

Las especies finales coexisten en torno al *PA* del Fe^{3+}/Fe^{2+}, luego:

$$[e^-] = 10^{-13,22} \cdot \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 10^{-13,22}\,\frac{0,6}{0,4} = 9,038 \cdot 10^{-14} \rightarrow pe = 13,04 \Rightarrow E = 0,769 \text{ V}$$

b) Fe^{2+} 0,2 *M* + Tl^{3+} 0,1 *M*

Igual que en el caso anterior:

	$2Fe^{2+}$	+ Tl^{3+}	→ $2Fe^{3+}$	+ Tl^{+}
i	0,2	0,1	0	0
r	0,2	0,1	0,2	0,1
f	→0	→0	0,2	0,1

Las especies finales coexisten en el intervalo entre los dos *PA*.

$$[e^-] = \sqrt[3]{10^{-13,22} \cdot 10^{-2 \cdot 21,69} \cdot \frac{2 \cdot [Tl^+]}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{10^{-56,61} \cdot \frac{2 \cdot 0,1}{0,2}} = 1,35 \cdot 10^{-19} \rightarrow pe = 18,87$$

$$E = 1,113 \text{ V}$$

c) I^- 0,2 *M* + HClO 0,02 *M* a pH = 4 ⇒ correción de *PA* por pH

$HClO + 2e^- + H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O$ $\qquad PA_{(H)} = 1,50/0,059 - (1/2) \cdot 4 = 23,42$

$I^- + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6e^-$ $\qquad PA_{(H)} = 1,02/0,059 - (6/6) \cdot 4 = 13,29$

	I^-	+ 3 HClO	→ IO_3^-	+ 3 Cl^-
i	0,2	0,02	0	0
r	0,02/3	0,02	0,02/3	0,02
f	0,193	→0	0,0066	0,02

$$[e^-] = \sqrt[3]{10^{-6 \cdot 13,29}\,\frac{[I^-]}{[IO_3^-]}} = \sqrt[6]{10^{-6 \cdot 13,29} \cdot \frac{0,193}{0,0066}} = 9,15 \cdot 10^{-14} \rightarrow pe = 13,04 \Rightarrow E = 0,769 \text{ V}$$

© ITES-Paraninfo

► 11.2. Se valoran 100 mL de una disolución 1 *M* de ácido sulfuroso con una disolución 0,2 *M* de permanganato potásico. Si el pH de la solución se mantiene constante e igual a 1:

a) Escriba la reacción de valoración ajustada y dibuje sobre un diagrama de intervalos las regiones de predominio de las especies involucradas en la reacción.

b) Calcule el potencial de la disolución valorada al añadir 180 mL de solución valorante.

c) Ídem al añadir 200 mL de solución valorante.

Datos: $E^{o}(SO_4^{=}/H_2SO_3) = 0{,}17$ V , $E^{o}(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = 1{,}51$ V

RESOLUCIÓN

a)

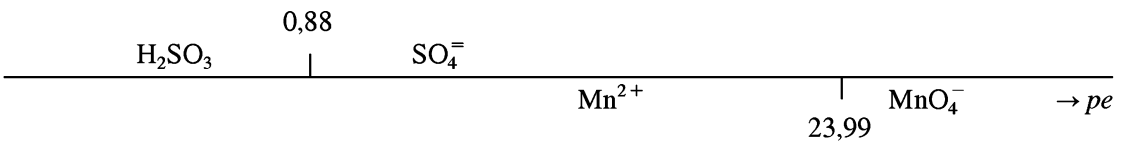
$$H_2SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4^{=} + 4H^+ + 2e^- \quad (x5)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (x2)$$

$$5H_2SO_3 + 2MnO_4^- \rightarrow 5SO_4^{=} + 2Mn^{2+} + 4H^+ + 3H_2O$$

$$PA_{(H)}\,(MnO_4^-/Mn^{2+}) = (1{,}51/0{,}059) - (8/5)\cdot 1 = 23{,}99$$

$$PA_{(H)}\,(SO_4^{=}/H_2SO_3) = (0{,}17/0{,}059) - (4/2)\cdot 1 = 0{,}88$$



b) Balance en moles:

$$n(H_2SO_3) = 1\ \text{mol/L}\cdot 0{,}1\ \text{L} = 0{,}1\ \text{mol}$$

$$n(MnO_4^-) = 0{,}2\ \text{mol/L}\cdot 0{,}18\ \text{L} = 0{,}036\ \text{mol}$$

$5H_2SO_3$	+ $2MnO_4^-$	→ $5SO_4^{=}$	+ $2Mn^{2+}$	+...
0,1	0,036	0	0	
0,01	→0	0,09	0,036	

$$[e^-] = \sqrt{10^{-2\cdot 0{,}88}\cdot\frac{0{,}01}{0{,}09}} = 0{,}0439 \quad \Rightarrow \quad E = 0{,}059\cdot pe = 0{,}08\ \text{V}$$

c) $n(H_2SO_3) = 1\ \text{mol/L}\cdot 0{,}1\ \text{L} = 0{,}1\ \text{mol}$

$n(MnO_4^-) = 0{,}2\ \text{mol/L}\cdot 0{,}2\ \text{L} = 0{,}04\ \text{mol}$

$5H_2SO_3$	+ $2MnO_4^-$	→ $5SO_4^{=}$	+ $2Mn^{2+}$	+...
0,1	0,04	0	0	
→0	→0	0,1	0,04	

$$[e^-] = \sqrt[7]{10^{-2\cdot 0{,}88}\cdot 10^{-5\cdot 23{,}99}\,\frac{5\cdot 0{,}04}{2\cdot 0{,}1}} = 4{,}1\cdot 10^{-18} \quad \Rightarrow \quad E = 0{,}059\cdot pe = 1{,}026\ \text{V}$$

© ITES-Paraninfo

▶ 11.3. La oxidación lenta del Fe^{2+} en agua por el oxígeno del aire sigue la ley de velocidad:

$$-d[Fe^{2+}]/dt = k \cdot [Fe^{2+}]^2 \cdot P_{O_2} \qquad k(35\,°C) = 3{,}7 \cdot 10^{-3}\ L \cdot atm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$$

Suponiendo una composición normal e invariable del aire (21% v/v en O_2) y que la P atmosférica es siempre 1 atm, determine (a 35 °C):

a) Vida media, en días, de una solución 0,1 M de Fe^{2+} expuesta al aire.

b) ¿Cuánto tiempo se necesita para que la concentración de Fe^{2+} se reduzca a 0,06 M?

c) Potencial redox (V) de la solución, inicialmente 0,1 M de Fe^{2+}, en los siguientes casos:

1. Al mes (30 días) de haber sido preparada.
2. Después de que haya transcurrido el tiempo necesario para que $[Fe^{2+}]$ sea 0,06 M.

d) Si una solución 0,1 M de Fe^{2+} se hace reaccionar con 0,03 moles de Tl^{3+} por cada litro de solución, en un caso después de un mes de su preparación, y, en otra experiencia diferente, después de que el 60% del Fe^{2+} se haya oxidado, calcule el potencial (V) de la solución en ambos casos.

e) Señale en un diagrama de intervalos de predominio el valor aproximado del *pe* en el equilibrio, en cada uno de los dos casos mencionados en el apartado d).

Datos: E^o(V): Fe^{3+}/Fe^{2+} 0,771; Tl^{3+}/Tl^{+} 1,252

RESOLUCIÓN

a) $1/[Fe^{2+}] = 1/[Fe^{2+}]_o + k \cdot P_{O_2} \cdot t \Rightarrow t_{1/2} = 1/(k \cdot P_{O_2} \cdot [Fe^{2+}]_o)$ y como $P_{O_2} = 0{,}21$ atm

$$t_{1/2} = 1/(3{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}21 \cdot 0{,}1) = 2870 \text{ horas} = 536{,}25 \text{ días}$$

b) $t = \{1/[Fe^{2+}] - 1/[Fe^{2+}]_o\}/(k \cdot P_{O_2}) = \{1/0{,}06 - 1/0{,}1\}/(3{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}21) =$
$= 8580$ horas $= 357{,}5$ días

c) $1/[Fe^{2+}] = 1/0{,}1 + 3{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}21 \cdot 30 \cdot 24 \Rightarrow [Fe^{2+}] = 0{,}095\ M$

1. $E = E^o - 0{,}059 \log([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) = 0{,}771 - 0{,}059 \log(0{,}095/0{,}005) = 0{,}695$ V

2. $E = 0{,}771 - 0{,}059 \log(0{,}06/0{,}04) = 0{,}761$ V

d) **1.**

$2Fe^{2+}$	+	Tl^{3+}	⇄	$2Fe^{3+}$	+	Tl^{+}
0,095		0,03		0,005		
0,035		→0		0,065		0,03

$$E = 0{,}771 - 0{,}059 \log(0{,}035/0{,}065) \Rightarrow E = 0{,}787 \text{ V}$$

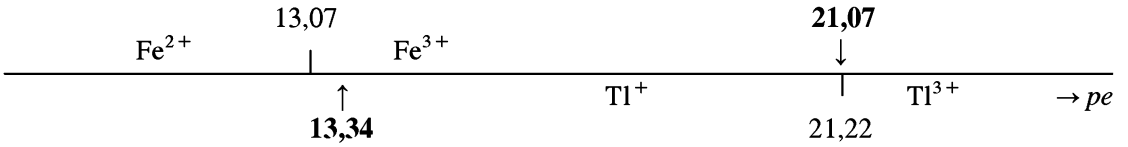
2.

$2Fe^{2+}$	+	Tl^{3+}	⇄	$2Fe^{3+}$	+	Tl^{+}
0,04		0,03		0,06		
0,01		0,10		0,02		

$$E = E^o - (0{,}059/2) \log([Tl^{+}]/[Tl^{+3}]) = 1{,}252 - (0{,}059/2) \log(0{,}02/0{,}01) = 1{,}243 \text{ V}$$

© ITES-Paraninfo

e) $pe = E/0{,}059$: $E = 0{,}787 \Rightarrow pe = 13{,}34$; $E = 1{,}243 \Rightarrow pe = 21{,}07$



Nota: A 35 °C, el valor $0{,}059 \cdot (RT/F)$ debería ser 0,061 en vez de 0,059.

▶ 11.4. Una solución de Fe^{2+} se valora con $KBrO_3$ a pH = 3 constante y 25 °C. Se pide:

a) Escriba las semirreaciones, indicando cuál es la de oxidación y cuál la de reducción.

b) Represente los intervalos de predominio.

c) Calcule el potencial de la solución en el punto de equivalencia.

d) Calcule la constante de equilibrio de la reacción global.

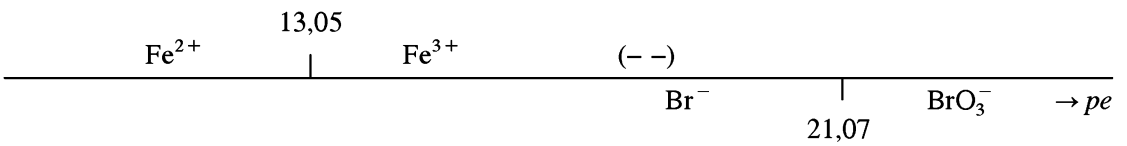
Datos: $E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V , $E^{o}(BrO_3^-/Br^-) = 1{,}42$ V

RESOLUCIÓN

a) $Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e^-$ Oxidación

$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Br^- + H_2O$ Reducción

b)



$PA_{Fe} = 0{,}77/0{,}059 = 13{,}05$; $PA_{Br(pH=3)} = PA_{Br} - (h/m) \cdot pH = 1{,}42/0{,}059 - (6/6) \cdot 3 = 21{,}07$

c) Potencial en el punto de equivalencia:

Reacción global: $6Fe^{2+} + BrO^{-3} + 6H^+ \rightleftarrows 6Fe^{3+} + Br^- + 3H_2O$

$6 \sim$ $1 \sim$ 6 1

$$[e^-] = [(10^{-13{,}05} \cdot 10^{-21{,}07 \cdot 6})(6 \cdot 1/1 \cdot 6)]^{1/7} = 10^{-19{,}24} \Rightarrow E = 0{,}059 \cdot 19{,}924 = 1{,}176 \text{ V}$$

d) Constante de equilibrio de la reacción global:

$$E^{o}_{Br(pH=3)} = 0{,}059 \cdot PA_{Br(pH=3)} = 0{,}059 \cdot 21{,}07 = 1{,}243 \text{ V}$$

$$\log K_{Global} = 6 \cdot (1{,}243 - 0{,}77)/0{,}059 = 48{,}1 \Rightarrow K_{Global} = 10^{48{,}1}$$

▶ 11.5. Dibuje los diagramas de intervalos de predominio en función del *pe*, indicando las especies predominantes en el equilibrio. Calcule *E* y *pe*, señalándolo en su correspondiente diagrama, en los siguientes casos:

a) Zn^{2+} (0,1 *M*) + Fe^{3+} (0,2 *M*) $E^{o}[Zn^{2+}/Zn(s)] = -0{,}744$ V

© ITES-Paraninfo

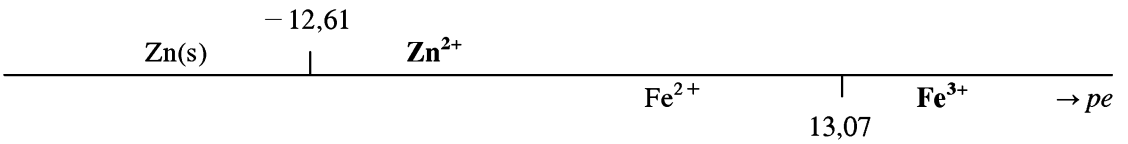
b) Zn^{2+} (0,1 *M*) + Fe^{2+} (0,2 *M*) $E^{o}[Fe^{3+}/Fe^{2+}] = 0{,}771$ V

c) Zn(s) en exceso + Fe^{3+} (0,2 *M*) $E^{o}[Sn^{4+}/Sn^{2+}] = 0{,}15$ V

d) Sn^{2+} (0,1 *M*) + Sn^{4+} (0,1 *M*) + Fe^{3+} (0,3 *M*)

RESOLUCIÓN

a)

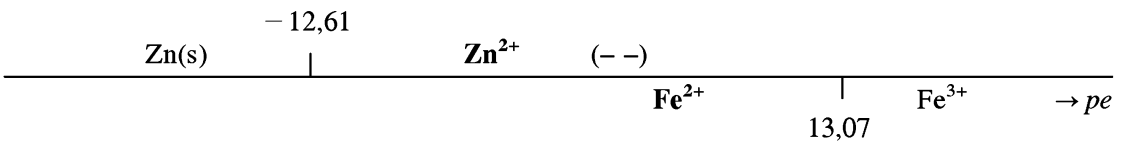


Hay dos aceptores (oxidantes), siendo Fe^{3+} el más fuerte. Al no haber Fe^{2+} será:

$$E = E^{o} + 0{,}059 \log([Fe^{3+}]/0) \qquad E = \infty \qquad pe = \infty$$

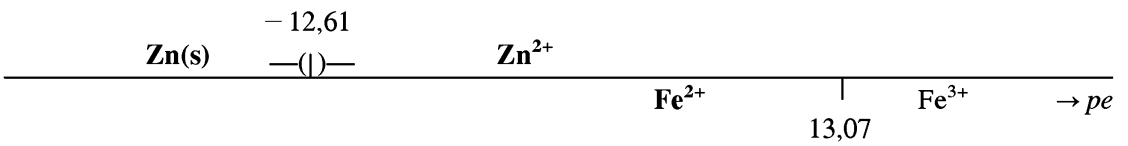
Nota: En realidad reaccionaría el agua, actuando como donador/reductor.

b)



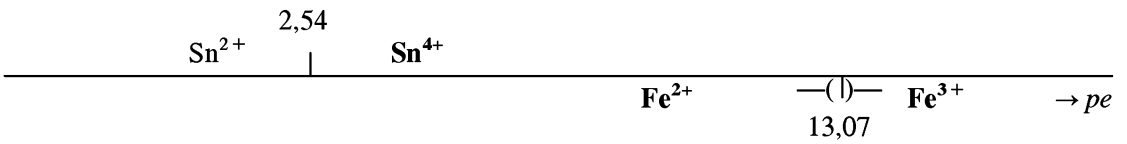
$$E = -0{,}24 \text{ V} \qquad pe = -4{,}05$$

c) Reaccionaría Zn(s) con Fe^{3+} dando Fe^{2+} y Zn^{2+}, hasta agotarse el Fe^{3+}.



$$E = -0{,}714 \text{ V} \qquad pe = -12{,}11$$

d)



$$E = 0{,}753 \text{ V} \qquad pe = 12{,}77$$

► 11.6. **a)** Dados los siguientes pares y potenciales (V):

$Ni^{2+}/Ni(s)(-0{,}25)$, $2H^{+}/H_2(g)(0{,}00)$, $Fe^{2+}/Fe(s)(-0{,}44)$, $Sn^{2+}/Sn(s)(-0{,}14)$
$Ag^{+}/Ag(s)(0{,}80)$

indique, para condiciones estándar, las reacciones de cátodo y ánodo y la notación de la pila que produce una mayor FEM con dos de los pares indicados.

© ITES-Paraninfo

b) Las reacciones que tienen lugar en dos pilas son:

$$\text{Pila 1:} \quad A(s) + B^+ = A^+ + B(s)$$
$$\text{Pila 2:} \quad C(s) + D^{3+} = C^{3+} + D(s)$$

Si las constantes de los dos equilibrios son iguales, ¿qué pila proporciona una mayor FEM? ¿Por qué?

c) Determine el potencial de reducción del par M^{2+}/M, $E^o(2)$, si se conocen los valores de los potenciales $E^o(1)$ de M^{3+}/M^{2+} y $E^o(3)$ de M^{3+}/M.

RESOLUCIÓN

a) Ánodo: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ Cátodo: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$

b) $\log K = m \cdot n \cdot (E^o_{Cat} - E^o_{An})/0{,}059 = m \cdot n \cdot FEM^o/0{,}059$

$\log K_1 = 1 \cdot FEM^o_1/0{,}059 = 3 \cdot FEM^o_2/0{,}059 = \log K_2 \Rightarrow FEM^o_1 > FEM^o_2$

c)

$$\begin{array}{ll} M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e^- & \Delta G^o_1 = 1 \cdot E^o_1 \cdot F \\ \underline{M^{3+} + 3e^- \rightarrow M} & \underline{\Delta G^o_2 = -3 \cdot E^o_3 \cdot F} \\ M^{2+} + 2e^- \rightarrow M & \Delta G^o = \Delta G^o_1 + \Delta G^o_2 = (-3 \cdot E^o_3 + E^o_1) \cdot F \end{array}$$

$$\Delta G^o = -2 \cdot E^o_2 \cdot F = (-3 \cdot E^o_3 + E^o_1) \cdot F \Rightarrow E^o_2 = (3 \cdot E^o_3 - E^o_1)/2$$

▶ 11.7. Dadas las disoluciones formadas por las especies y concentraciones que se indican a continuación:

$$Cu^+ \ 0{,}1\ M \qquad E^o(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}153 \text{ V}$$
$$MnO_4^- \ 0{,}1\ N \qquad E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51 \text{ V a pH} = 3 \text{ (constante)}$$

se pide:

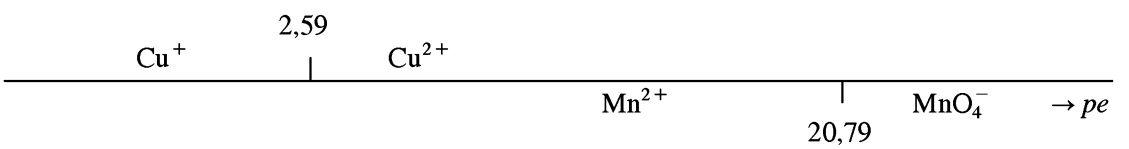
a) Dibuje los diagramas de intervalos de predominio, señalando las especies predominantes en el equilibrio.

b) Calcule el potencial E (pe) y señálelo en su correspondiente diagrama.

RESOLUCIÓN

$PA_{Cu} = 0{,}153/0{,}059 = 2{,}59$

$PA_{Mn}(pH = 3) = 1{,}51/0{,}059 - (h/m) \cdot pH = 1{,}51/0{,}059 - (8/5) \cdot 3 = 20{,}79$



$$5Cu^+ + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Cu^{2+} + 4H_2O$$

0,1	0,02 (0,1 N)		
—	—	0,02	0,1

$$pe = (PA_{Cu} + 5 \cdot PA_{Mn})/6 - (1/6) \cdot \log(5 \cdot [Mn^{2+}]/[Cu^{2+}])$$

$$pe = (2{,}59 + 5 \cdot 20{,}79)/6 - (1/6) \cdot \log(5 \cdot 0{,}02/0{,}1) = 17{,}76 \Rightarrow E = 17{,}76 \cdot 0{,}059 = 1{,}047 \text{ V}$$

© ITES-Paraninfo

▶ 11.8. Para los siguientes pares redox:

NO_3^-/HNO_2 (E^o = 0,94 V) $H_2O_2(aq)/H_2O(l)$ (E^o = 1,776 V)

Sn(IV)/Sn(II) (E^o = 0,15 V) Ti(III)/Ti(II)(E^o = −0,36 V)

se pide:

a) Indique sobre un diagrama cuáles son las especies de cada par predominantes para $pe = 0$ y $pe = 16$. Señale además qué posible reacción entre algunas de las especies consideradas, y en qué condiciones relativas, conducirá a valores de pe entorno a los mencionados.

b) Ajuste la ecuación redox con menor tendencia a producirse que implique a un oxidante y a un reductor de los considerados y calcule la constante de equilibrio de la reacción de intercambio global.

c) Determine el valor del pe de equilibrio correspondiente a las siguientes mezclas:

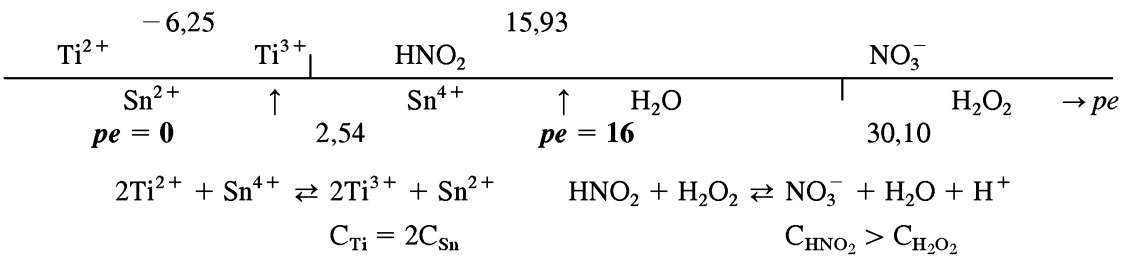
1. Sn^{4+} (0,10 *M*) + HNO_2 (0,30 *M*)

2. Ti^{2+} (0,3 *M*) + NO^{3-} (0,10 *M*)

Nota: Se debe suponer que no existen otras especies distintas de las indicadas y que el pH es siempre igual a cero.

RESOLUCIÓN

a)



$2Ti^{2+} + Sn^{4+} \rightleftarrows 2Ti^{3+} + Sn^{2+}$ $HNO_2 + H_2O_2 \rightleftarrows NO_3^- + H_2O + H^+$

$C_{Ti} = 2C_{Sn}$ $C_{HNO_2} > C_{H_2O_2}$

b) $2Ti^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows 2Ti^{2+} + H_2O_2 + 2H^+$

$K = 10^{-(30,1 \cdot 2)}/10^{(6,25 \cdot 2)} = 10^{-72,7} = 2 \cdot 10^{-73}$

c) **1.** Sn^{4+} (0,1 *M*) + HNO_2 (0,3 *M*)

$pe = (2 \cdot PA_{Sn} + 2 \cdot PA_N)/4 - (1/4)\log([HNO_2]/[Sn^{4+}]) = 9,12$

2. Ti^{2+} (0,3 *M*) + NO_3^- (0,1 *M*)

$pe = PA_{Sn} - \log([Ti^{2+}]/[Ti^{3+}]) = -6,25 - \log(0,1/0,2) = -5,95$

▶ 11.9. Se valoran 100 mL de una disolución de hipoclorito 0,3 *M* con una disolución de yoduro 0,1 *M*, a pH constante = 8. Calcule el potencial en los siguientes casos:

a) Al añadir 50 mL de la disolución de yoduro.

b) Cuando queda el 1% de hipoclorito sin reaccionar.

c) En el punto de equivalencia.

d) Cuando se ha añadido un exceso del 1% de yoduro sobre el necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

Datos: $E^o(ClO^-/Cl^-) = 1,672$ V. $E^o(IO_3^-/I^-) = 1,022$ V.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

El yoduro pasa a yodato, y el hipoclorito pasa a cloruro.

Las semirreacciones correspondientes son:

$I^- + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6e^-$ (oxidación o donación) (I^- es el reductor/donador)

$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (reducción o aceptación) (ClO^- es el oxidante/aceptor)

La reacción global se obtiene multiplicando por 3 la semirreacción de reducción y sumando la reacción de oxidación:

$$I^- + 3ClO^- \rightarrow IO^- + 3Cl^- \quad \text{(reacción global)}$$

El cálculo de los *PA* correspondientes, corregidos por pH, es el siguiente:

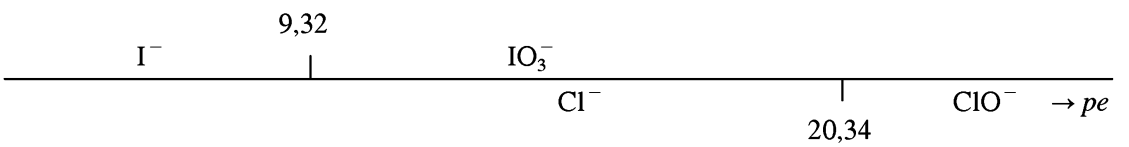
$$PA = pK/n^oe^- = E^o/0{,}059 - (n^oH^+/n^oe^-)\cdot pH$$

En este caso:

$$PA = pK_D/6 = 1{,}022/0{,}059 - (6/6)\cdot 8 = 9{,}32 \quad \text{(donación)} \quad (1)$$

$$PA = pK_A/2 = 1{,}672/0{,}059 - (2/2)\cdot 8 = 20{,}34 \quad \text{(aceptación)} \quad (2)$$

El diagrama de intervalos de predominio es el siguiente:



a) Al añadir 50 mL de I^- 0,1 M:

Número mmol iniciales de hipoclorito = 100 · 0,3 = 30 mmol

Número mmol iniciales de yoduro = 50 · 0,1 = 5 mmol

Por lo tanto, hipoclorito y yoduro reaccionan según la reacción global:

	I^-	+ 3 ClO^-	→ IO_3^-	+ 3 Cl^-	
i	5	30	—	—	
r	5	15	5	15	(todo en mmol)
f	→0	15	5	15	

Predominan hipoclorito, yodato y cloruro, por lo que el potencial se situará en torno al *PA* de aceptación (20,34), que es la zona del diagrama donde coexisten dichas especies. Por lo tanto, la fórmula a aplicar es la siguiente:

$$[e^-] = \{10^{-20{,}34\cdot 2}\cdot(15/V)/(15/V)\}^{1/2} \quad \text{El valor de } K_A \text{ se ha obtenido de la ecuación (2)}$$

Como $E = 0{,}059\cdot pe$, finalmente se obtiene $E = 1{,}2$ V.

b) Cuando queda sin reaccionar el 1% del hipoclorito, ha reaccionado el 99%, es decir, 0,99 · 30 = = 29,7 mmol de hipoclorito que reaccionan. Volviendo a la reacción global:

	I^-	+ $3ClO^-$	→ IO_3^-	+ $3Cl^-$	
i	?	30	—	—	
r	29,7/3	29,7	29,7/3	29,7	(todo en mmol)
f	→0	0,3	9,9	29,7	

© ITES-Paraninfo

predominan ClO^-, IO_3^- y Cl^-, por lo que el potencial se situará en torno al *PA* de aceptación (20,34), que es la zona del diagrama donde coexisten dichas especies.

$$[e^-] = \{10^{-20,34\cdot 2}\cdot(29,7/V)/(0,3/V)\}^{1/2} \qquad E = 0,059\cdot pe, \text{ se obtiene } E = 1,141 \text{ V}$$

c) En el punto de equivalencia, se agotan yoduro e hipoclorito, y predominan yodato y cloruro. Volviendo a la reacción global:

	I^-	+ 3 ClO^-	→ IO_3^-	+ 3 Cl^-	
i	10	30	—	—	
r	10	30	10	30	(todo en mmol)
f	→0	→0	10	30	

predominan yodato y cloruro, por lo que el potencial se situará entre los dos *PA*, que es la zona del diagrama donde coexisten dichas especies:

$[e^-] = \{10^{-20,34\cdot 2}\}\cdot 10^{-9,32\cdot 6}\cdot(30\cdot 2/V)/(10\cdot 6/V)\}^{1/(2+6)}$ K_D se ha obtenido de la ecuación (1)

$E = 0,059\cdot pe$, se obtiene $E = 0,712$ V.

d) Cuando se añade un exceso del 1% de yoduro, quiere decir que hemos añadido: $10 + 0,01\cdot 10 = 10,1$ mmol de yoduro. Volviendo a la reacción global:

	I^-	+ 3 ClO^-	→ IO_3^-	+ 3 Cl^-	
i	10,1	30	—	—	
r	10	30	10	30	(todo en mmol)
f	0,1	→0	10	30	

predominan yoduro, yodato y cloruro, por lo que el potencial se situará en torno al *PA* de donación (9,32), que es la zona del diagrama donde coexisten dichas especies:

$$[e^-] = \{10^{-9,32\cdot 6}\cdot(0,1/V)/(10/V)\}^{1/6} \qquad E = 0,059\cdot pe \qquad E = 0,57 \text{ V}$$

▶ 11.10. Se valoran 100 mL de una solución de MnO_4^- con una solución 0,1 *M* de Fe^{2+}, manteniéndose el pH constante igual a 4. Sabiendo que el punto de equivalencia se alcanza cuando se ha añadido un volumen de solución valorante de 500 mL, se pide:

a) Indique la reacción que tiene lugar y calcule la concentración (*M*) de la solución de MnO_4^-.

b) Teniendo en cuenta la variación de volumen que se produce al mezclar las dos soluciones, calcule el potencial en el equilibrio (en voltios), cuando se han añadido los siguientes volúmenes de solución de Fe^{2+}:

1. 200 mL
2. 500 mL
3. 700 mL

c) Determine las concentraciones de todos los iones, en el caso 1, y represente un diagrama de intervalos en función del *pe*.

$$E^o(MnO_4^- Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V} \qquad E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 \text{ V}$$

Nota: Se supondrá que a pH 4 no se producen otras especies distintas de las que se indican en el enunciado.

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN

a) Reacción ajustada

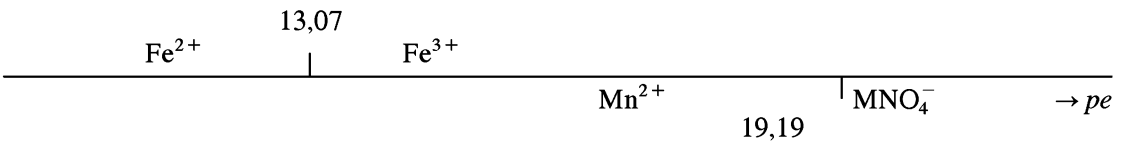
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Concentración de la solución inicial de MnO_4^- 0,1 *M*.

b)

$$PA(\text{Fe}) = \frac{0{,}771}{0{,}059} = 13{,}07$$

$$PA(\text{Mn}) = \frac{1{,}51}{0{,}059} - \frac{h}{m}\,\text{pH} = 19{,}19$$



1. 200 ml de Fe^{2+}, hay exceso de MnO_4^-. El punto de equilibrio estará en torno a 19,19.

$$[e^-] = \left[10^{-5\cdot 19{,}19}\,\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}\right]^{1/5}$$

$$E = 0{,}059 \qquad pe = 1{,}134\ \text{V}$$

$[Mn^{2+}] = 0{,}0133\ M$ $\quad [MnO_4^-] = 0{,}02\ M$ $\quad [Fe^{2+}] = 4{,}6\cdot 10^{-8}\ M$ $\quad [Fe^{3+}] = 0{,}066\ M$

2. 500 ml de Fe^{2+}, es el punto de equivalencia, se agotan los dos. El *pe* estará entre 13,07 y 19,19.

$$[e^-] = \left[10^{-5\cdot 19{,}19}10^{-13{,}07}\,\frac{5[Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right]^{1/6}$$

$$E = 0{,}059 \qquad pe = 1{,}07\ \text{V}$$

3. 500 ml de Fe^{2+}, está en exceso, se agota el MnO_4^-. El *pe* estará en torno a 13,07.

$$[e^-] = 10^{-13{,}07}\,\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0{,}059 \qquad pe = 0{,}794\ \text{V}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

► 11.1. Calcule los valores del potencial de equilibrio, *E*, correspondientes a los siguientes sistemas:

a) Hg^{2+} (1 *M*) y Hg_2^{2+} (0,1 *M*)

b) Cr^{2+} (1 *M*) y Fe^{3+} (0,2 *M*)

© ITES-Paraninfo

c) Fe^{2+} (1 *M*) y Tl^{3+} (0,2 *M*)

Datos: $E^o(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0{,}91$ V $\quad E^o(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0{,}41$ V

$E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771$ V $\quad E^o(Tl^{3+}/Tl^{+}) = 1{,}28$ V

▶ 11.2. Calcule las constantes de equilibrio de las siguientes semirreacciones redox:

a) $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$

b) $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$
así como los potenciales normales de los sistemas Fe^{3+}/Fe^{2+} y BrO_3^-/Br^- a partir de los siguientes datos:

Especie	Fe^{3+}	Fe^{2+}	BrO_3^-	Br^-	H_2O	H^+	e^-
ΔG_f^o (kcal/mol)	−1,18	−20,24	2,30	24,6	−56,56	0,00	0,00

▶ 11.3. Cuando se añade un exceso de Al metal a una solución 0,30 *M* en iones cúpricos, ¿cuál es la concentración teórica de Cu^{2+} después de alcanzar el equilibrio?

Datos: $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34$ V $\quad E^o(Al^{3+}/Al) = -1{,}67$ V

▶ 11.4. Calcule el valor del potencial en el punto de equivalencia para una valoración de Fe^{2+} con MnO_4^- realizada a pH = 2.

Datos: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771$ V $\quad E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51$ V

▶ 11.5. Se valoran 100 mL de solución de Fe^{2+} 0,1 *M* con $KMnO_4$ 0,1 *N*. Suponiendo que durante la valoración el pH se mantiene igual a 2, calcule el valor del potencial:

a) Al añadir 10 mL de solución de $KMnO_4$.

b) En el punto de equivalencia.

c) Después de añadir 100,1 mL de disolución de $KMnO_4$.

▶ 11.6. ¿Cuál de las siguientes reacciones tendrá lugar espontáneamente?

a) $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_2$

b) $2Fe^{2+} + I_2 \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 2I^-$

Es decir, ¿el Fe^{2+} reducirá al I_2 o será el Fe^{3+} el que oxide al I^-?

Datos: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771$ V $\quad E^o(I_2/I^-) = 0{,}54$ V

▶ 11.7. Se desea valorar 50 ml de solución de Fe^{2+} 0,1 *N* con Ce^{4+} 0,1 *N*.

a) Indique la reacción que tiene lugar.

b) Dibuje el diagrama de predominio.

c) Calcule la constante de equilibrio de la reacción.

© ITES-Paraninfo

d) Calcule el potencial de reducción en los siguientes puntos:

1. Cuando se añaden 12,5 ml de Ce^{4+}.
2. En el punto de equivalencia.
3. Cuando se añaden 100 ml de Ce^{4+}.

Datos: $E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771$ V $\quad E^{o}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}70$ V

► 11.8. Sobre una cierta cantidad de nitrato ferroso sólido se añaden 500 mL de disolución de permanganato sódico 0,05 *M* (de pH = 0 = cte.). El nitrato ferroso se disuelve y reacciona de manera que una vez alcanzado el equilibrio, se ha consumido el 50% del catión ferroso inicial. Se pide:

a) ¿Cuántos gramos de nitrato ferroso había inicialmente? ¿Cuál será, en el equilibrio, el valor del potencial (voltios) de la disolución?

b) Calcule el potencial de equilibrio cuando sobre 45 g de nitrato ferroso sólido se añadan 1 L y 1,5 L de disolución de permanganato sódico 0,05 *M* (de pH = 0 = cte.).

Datos: $E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771$ V $\quad E^{o}\ (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51$ V

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 11.1

a) 0,94 V **b)** −0,445 V **c)** 0,771 V

RESOLUCIÓN 11.2

a) $\log K = 12{,}55 \quad E^{o} = 0{,}74$ V **b)** $\log K = 144{,}1 \quad E^{o} = 1{,}42$ V

RESOLUCIÓN 11.3

$2{,}5 \cdot 10^{-69}$

RESOLUCIÓN 11.4

1,23 V

RESOLUCIÓN 11.5

a) 0,714 V **b)** 1,229 V **c)** 1,286 V

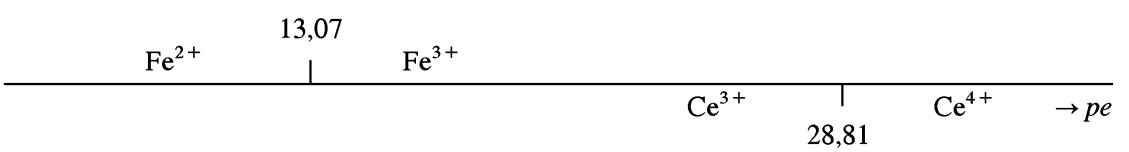
RESOLUCIÓN 11.6

a) Sí **b)** No

RESOLUCIÓN 11.7

a) $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$

b) $PA_{Ce} = 1{,}70/0{,}059 = 28{,}81 \qquad PA_{Fe} = 0{,}771/0{,}059 = 13{,}07$



© ITES-Paraninfo

c) **1.** $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$ $E^o = 0{,}77$ V

2. $Ce^{4+} + 1e^- = Ce^{3+}$ $E^o = 1{,}70$ V

2-1. $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$ $E^o = 1{,}70 - 0{,}77 = 0{,}93$ V

$K = 10^{E \cdot n/0{,}059} = 10^{0{,}93/0{,}059} = 5{,}79 \cdot 10^{15}$

d) **1.** $[Fe^{2+}]_0 = 50 \cdot 0{,}1/62{,}5 = 0{,}08\ M$

$[Ce^{4+}]_0 = 12{,}5 \cdot 0{,}1/62{,}5 = 0{,}02\ M$

Fe^{2+}	+ Ce^{4+}	= Fe^{3+}	+ Ce^{3+}
	0,08	0,02	
0,06	→0	0,02	0,02

$[e^-] = 10^{-13{,}05} \cdot 0{,}06/0{,}02 = 10^{-12{,}57}$ $E = 0{,}059 \cdot pe = 0{,}059 \cdot 12{,}57 = 0{,}742$ V

2. $Fe^{2+} = 0{,}05 \cdot 0{,}01 = 0{,}005$ moles

$Vol_{Ce} = 0{,}005/0{,}1 = 0{,}05$ l $= 50$ ml

$[Fe^{2+}]_0 = 50 \cdot 0{,}1/100 = 0{,}05\ M$

$[Ce^{4+}]_0 = 50 \cdot 0{,}1/100 = 0{,}05\ M$

Fe^{2+}	+ Ce^{4+}	= Fe^{3+}	+ Ce^{3+}
0,05	0,05		
~	~	0,05	0,05

$[e^-] = (10^{-13{,}05} \cdot 10^{-28{,}81} \cdot 0{,}05/0{,}05)^{1/2} = 10^{-20{,}93}$ $E = 0{,}059 \cdot 20{,}93 = 1{,}23$ V

3. $[Fe^{2+}]_0 = 50 \cdot 0{,}1/150 = 0{,}033\ M$

$[Ce^{4+}]_0 = 100 \cdot 0{,}1/150 = 0{,}066\ M$

Fe^{2+}	+ Ce^{4+}	= Fe^{3+}	+ Ce^{3+}
0,033	0,066		
~	0,033	0,033	0,033

$[e^-] = 10^{-28{,}81} \cdot 0{,}033/0{,}033 = 10^{-28{,}81}$ $E = 0{,}059 \cdot 28{,}81 = 1{,}7$ V

RESOLUCIÓN 11.8

a) g de $Fe(NO_3)_2 = 45$ $E_{eq} = 0{,}771$ V

b) E_{eq} (1 L + 45 g $Fe(NO_3)_2$) = 1,387 V E_{eq} (1,5 L + 45 g $Fe(NO_3)_2$) = 1,506 V

© ITES-Paraninfo

12

En este capítulo...

12.1. Definiciones, conceptos previos y notación

Problemas resueltos

Problemas propuestos

Soluciones de los problemas propuestos

Equilibrios solubilidad-precipitación

© ITES-Paraninfo

12.1. DEFINICIONES, CONCEPTOS PREVIOS Y NOTACIÓN

Solubilidad y producto de solubilidad: equilibrios heterogéneos:

Dado el equilibrio heterogéneo:

$$M_mN_n(s) \rightleftarrows mM^{n+}(ac) + nN^{m-}(ac)$$

su correspondiente constante de equilibrio se denomina «producto de solubilidad» y se define como:

$$K_{ps} = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$$

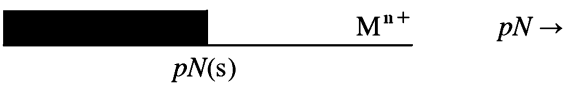
El producto de solubilidad, K_{ps}, sólo se cumple si existe sólido, es decir, siempre que, y sólo si, la solución está saturada. En caso de no existir sólido, $[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$ será menor que K_{ps}. Igualmente, si en una solución inicialmente existen M^{n+} y N^{m-}, de forma que $[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$ sea mayor que K_{ps}, se producirá la reacción de precipitación del sólido hasta que se cumpla K_{ps}.

Solubilidad, s:

Cantidad máxima de sólido, expresada normalmente en mol/L o mg/L, que se disuelve (se disocia y permanece en solución). Generalmente, la solubilidad de los sólidos en agua aumenta al aumentar la temperatura.

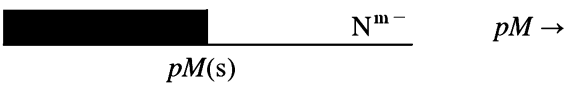
Intervalos de existencia del sólido:

$$pN(s) = pK_{ps}/n + (m/n) \cdot \log C_M$$



$pN(s)$ define la mínima concentración de N^{m-} que hace que aparezca la primera partícula de sólido cuando en disolución existe $[M^{n+}] = C_M$.

$$pM(s) = pK_{ps}/m + (n/m) \cdot \log C_N$$



$pM(s)$ define la mínima concentración de M^{n+} que hace que aparezca la primera partícula de sólido cuando en disolución existe $[N^{m-}] = C_N$.

Efecto de ion común:

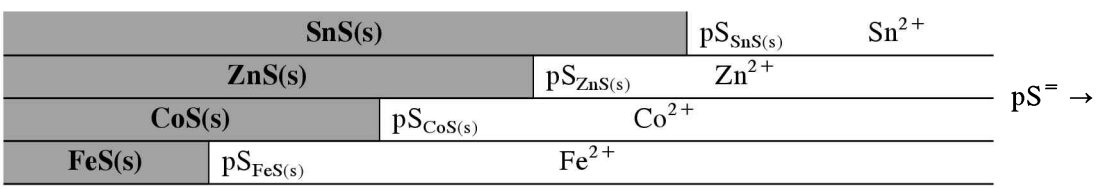
La solubilidad de un compuesto sólido en agua disminuye si en disolución existe previamente un ion común con alguno de los que forman dicho compuesto.

Precipitación fraccionada:

Saturación (precipitación) sucesiva en diferentes compuestos, de una serie de iones (cationes o aniones) presentes en una solución, cuando a dicha solución se le añade otro ion (anión o catión respectivamente) que forma compuestos insolubles con los iones inicialmente existentes.

Se aplica para separar especies que pueden formar compuestos de distinta solubilidad.

Ejemplo: solución inicial con cationes Sn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} y Fe^{2+} a la que se le añade anión sulfuro $S^{=}$:



© ITES-Paraninfo

PROBLEMAS RESUELTOS

▶ 12.1. Se tiene una disolución que es 0,1 *M* en cada uno de los siguientes cationes: Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} y Ce^{3+}. Si se adiciona oxalato lentamente, indique:

a) Orden de precipitación.

b) Concentración de oxalato libre cuando comienza la precipitación de cada compuesto.

c) Cantidad total de oxalato que se habrá añadido cuando haya precipitado el 99,9% del Ca^{2+} (precipitación cuantitativa).

Datos: pK_{ps}(oxalato de plata) = 11 pK_{ps}(oxalato de bario) = 7

pK_{ps}(oxalato de calcio) = 8,6 pK_{ps}(oxalato de cerio) = 28,7

RESOLUCIÓN

Las fórmulas de los correspondientes oxalatos son las siguientes:

oxalato de plata: $Ag_2C_2O_4$ oxalato de bario: BaC_2O_4

oxalato de calcio: CaC_2O_4 oxalato de cerio (III): $Ce_2(C_2O_4)_3$

a) Al conocer la concentración inicial de los cationes (0,1 *M*), y conociendo los valores de los K_{ps}, se pueden calcular las concentraciones mínimas de oxalato para que comiencen las respectivas precipitaciones, de la siguiente manera:

para Ag^+: $K_{ps} = 10^{-11} = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^=] = 0{,}1^2 \cdot [C_2O_4^=] \rightarrow [C_2O_4^=] = 10^{-9}\ M$

para Ba^{2+}: $K_{ps} = 10^{-7} = [Ba^{2+}] \cdot [C_2O_4^=] = 0{,}1 \cdot [C_2O_4^=] \rightarrow [C_2O_4^=] = 10^{-6}\ M$

para Ca^{2+}: $K_{ps} = 10^{-8,6} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^=] = 0{,}1 \cdot [C_2O_4^=] \rightarrow [C_2O_4^=] = 10^{-7,6}\ M$

para Ce^{3+}: $K_{ps} = 10^{-28,7} = [Ce^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^=]^3 = 0{,}1^2 \cdot [C_2O_4^=]^3 \rightarrow [C_2O_4^=] = 10^{-8,9}\ M$

Así pues, precipitará primero el oxalato de plata, pues es el que requiere la mínima concentración de oxalato para empezar a precipitar, y a continuación precipitarán el oxalato de cerio, el de calcio y, por último, el de bario.

b) Las concentraciones de oxalato libre, cuando comienzan las sucesivas precipitaciones, son las que se han calculado en el apartado anterior, es decir:

$[C_2O_4^=] = 10^{-9}\ M$ para la plata $[C_2O_4^=] = 10^{-6}\ M$ para el bario

$[C_2O_4^=] = 10^{-7,6}\ M$ para el calcio $[C_2O_4^=] = 10^{-8,9}\ M$ para el cerio

c) La cantidad total de oxalato añadido será la suma de la cantidad de oxalato que quede en disolución, y las cantidades de oxalato que hayan reaccionado con los distintos cationes para precipitar.

Al haber precipitado el 99,9% de Ca^{2+}, en disolución se tendrá:

$$[Ca^{2+}] = 0{,}1 - 0{,}999 \cdot 0{,}1 = 10^{-4}\ M$$

es decir, lo que había al principio (0,1) menos lo que ha precipitado (el 99,9% de 0,1). Conocida la concentración de calcio en disolución, se puede determinar la concentración de oxalato en disolución, ya que se conoce su K_{ps}:

$$K_{ps} = 10^{-8,6} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^=] = 10^{-4} \cdot [C_2O_4^=] \rightarrow [C_2O_4^=] = 10^{-4,6}\ M$$

© ITES-Paraninfo

Conocida la concentración de oxalato en disolución ($[C_2O_4^{=}] = 10^{-4,6}$) y los K_{ps} de los distintos sólidos, se puede calcular la cantidad de oxalato que ha reaccionado con los distintos cationes. Así, se pueden calcular las concentraciones de los distintos cationes que quedan en disolución y, por consiguiente, la cantidad de oxalato que ha reaccionado con dichos cationes:

$$\text{para } Ag^+ \rightarrow K_{ps} = 10^{-11} = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{=}] = [Ag^+]^2 \cdot [10^{-4,6}] \rightarrow [Ag^+] = 10^{-3,2}\ M$$

Por consiguiente, si la concentración de Ag^+ es ahora $10^{-3,2}$, quiere decir que ha reaccionado $0,1 - 10^{-3,2}$ mol/L de Ag^+. Ahora, conocida la reacción plata-oxalato, se puede determinar lo que ha reaccionado de oxalato:

$$2Ag^+ + C_2O_4^{=} \rightleftarrows Ag_2C_2O_4(s)$$

Se observa que por cada 2 moles de Ag^+ reacciona 1 mol de $C_2O_4^{=}$, por lo que la cantidad de oxalato reaccionado será: $(0,1 - 10^{-3,2})/2 = 0,0497$ mol/L.

$$\text{para } Ce^{3+} \rightarrow K_{ps} = 10^{-28,7} = [Ce^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^{=}]^3 = [Ce^{3+}]^2 \cdot [10^{-4,6}]^3 \rightarrow [Ce^{3+}] = 10^{-7,45}\ M$$

Igualmente, si la concentración de Ce^{3+} es ahora $10^{-7,45}$, quiere decir que ha reaccionado $0,1 - 10^{-7,45}$ mol/L de Ce^{3+}:

$$2Ce^{3+} + 3C_2O_4^{=} \rightleftarrows Ce_2(C_2O_4)_3(s)$$

Por cada 2 moles de Ce^{3+} reaccionan 3 moles de $C_2O_4^{=}$, por lo que la cantidad de oxalato reaccionado será:

$$3 \cdot (0,1 - 10^{-7,45})/2 = 0,14999 \text{ mol/L}$$

Para $Ca^{2+} \rightarrow [Ca^{2+}] = 10^{-4}\ M$ (ya calculado anteriormente).

Si la concentración de Ca^{2+} es ahora 10^{-4}, quiere decir que ha reaccionado $0,1 - 10^{-4}$ mol/L de Ca^{2+}:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{=} \rightleftarrows Ca(C_2O_4)(s)$$

Por cada 1 de Ca^{2+} reacciona 1 de $C_2O_4^{=}$, por lo que el oxalato reaccionado será:

$$0,1 - 10^{-4} = 0,10999 \text{ mol/L}$$

Para $Ba^{2+} \rightarrow K_{ps} = 10^{-7} = [Ba^{2+}] \cdot [C_2O_4^{=}] = [Ba^{2+}] \cdot [10^{-4,6}] \rightarrow [Ba^{2+}] = 10^{-2,4}\ M$

Si la concentración de Ba^{2+} es ahora $10^{-2,4}$ M, quiere decir que ha reaccionado $0,1 - 10^{-2,4}$ mol/L de Ba^{2+}:

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{=} \rightleftarrows Ba(C_2O_4)(s)$$

Por cada mol de Ba^{2+} reacciona 1 mol de $C_2O_4^{=}$, por lo que el oxalato reaccionado será

$$0,1 - 10^{-2,4} = 0,096 \text{ mol/L}$$

Por consiguiente, la cantidad total (mol/L) de oxalato añadido será:

$$10^{-4,6} + 0,0497 + 0,14999 + 0,0999 + 0,096 = 0,3956 \text{ mol/L}$$

► 12.2. Se forma una disolución con los siguientes componentes:

— 84 g de NaF.

— 1 L de disolución 3M de Na_2SO_4.

© ITES-Paraninfo

— 5 L de una disolución de NaOH con un pH = 14,0.
— Agua hasta completar 10 L de disolución.

Sobre esta disolución se añade lentamente $CaCl_2$ sólido. Se pide:

a) Diga las sustancias que precipitan y el orden en que lo hacen.

b) Calcule los gramos de $CaCl_2$ que hay que añadir hasta el momento en que haya precipitado el 90% del F^- inicial.
Cuando la concentración de ion Ca^{2+} en la disolución sea de $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L:

c) Calcule el peso y la composición del precipitado sólido que se ha formado.

d) Calcule la concentración de F^-, $SO_4^=$, Ca^{2+}, Cl^-, Na^+ y OH^- en ese mismo instante.

Datos: $K_{ps}(CaF_2) = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps}(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $K_{ps}(Ca(OH)_2) = 4 \cdot 10^{-6}$

RESOLUCIÓN

a) Precipitan las sales de Ca^{2+} poco solubles, de las que se dispone del valor de su K_{ps}: CaF_2, $Ca(OH)_2$ y $CaSO_4$. Para averiguar el orden de precipitación a medida que se va añadiendo $CaCl_2$ a la disolución, se calcula, con la expresión de los equilibrios para las distintos K_{ps}, la $[Ca^{2+}]$ mínima para que comience la precipitación de cada una de las especies. Previamente se calculan las concentraciones iniciales de los iones que precipitan con el Ca^{2+}:

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightleftarrows CaF_2\downarrow \qquad Ca^{2+} + SO_4^= \rightleftarrows CaSO_4\downarrow \qquad Ca^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Ca(OH)_2\downarrow$$

$[F^-] = 84$ g/(42 g/mol)/10 L = 0,2 mol/L $\qquad [Ca^{2+}]_{min} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}/0{,}2^2 = 4{,}25 \cdot 10^{-9}$ mol/L

$[SO_4^=] = 3$ M · 1 L/10 L = 0,3 mol/L $\qquad [Ca^{2+}]_{min} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}/0{,}3 = 8{,}33 \cdot 10^{-5}$ mol/L

$[OH^-] = 1$ mol/L · 5 L/10 L = 0,5 mol/L $\qquad [Ca^{2+}]_{min} = 4 \cdot 10^{-6}/0{,}5^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Con lo que el primero en precipitar será el CaF_2, el segundo el $Ca(OH)_2$ y el último el $CaSO_4$.

b) Cuando haya precipitado el 90% del F^- inicial, lo habrán hecho 1,8 moles de F^-, que habrán precisado 0,9 moles de $CaCl_2$ más el necesario para proporcionar el Ca^{2+} que queda disuelto hasta ese momento:

$$[Ca^{2+}] = 1{,}7 \cdot 10^{-10}/0{,}02^2 = 4{,}25 \cdot 10^{-7} \text{ moles, que son despreciables frente a } 0{,}9$$

$$m(CaCl_2) = 0{,}9 \text{ moles} \cdot 111 \text{ g/mol} = 99{,}9 \text{ g}$$

c) Cuando $[Ca^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$ mol/L ya ha comenzado la precipitación de las tres especies. Las concentraciones de los demás iones involucrados en la precipitación las hallamos planteando los equilibrios de precipitación de cada una en ese instante:

Precipitación de CaF_2: $$[F^-] = \sqrt{\frac{1{,}7 \cdot 10^{-7}}{8 \cdot 10^{-4}}} = 4{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Precipitación de $CaSO_4$: $$[SO_4^=] = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-5}}{8 \cdot 10^{-4}} = 0{,}03125 \text{ mol/L}$$

Precipitación de $Ca(OH)_2$: $$[OH^-] = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 10^{-4}}} = 0{,}0707 \text{ mol/L}$$

© ITES-Paraninfo

$n(CaF_2)\downarrow = (0{,}2 - 4{,}6 \cdot 10^{-9})/2$ mol/L · 10 L = 0,998 moles = 77,82 → 12,92 %

$n(CaSO_4)\downarrow = (0{,}3 - 0{,}03125)$ mol/L · 10 L = 2,688 moles = 365,57 g → 60,70%

$n(Ca(OH)_2)\downarrow = (0{,}5 - 0{,}0707)/2$ mol/L · 10 L = 2,147 moles = 158,84 g → 26,38%

Peso total de precipitado = 77,82 + 365,57 + 158,84 = 602,23 g

d) $[Ca^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}\ M$ $[F^-] = 4{,}6 \cdot 10^{-4}\ M$ $[SO_4^=] = 0{,}03125\ M$ $[OH^-] = 0{,}0707\ M$

$[Na^+] = 0{,}2\ (NaF) + 0{,}3\ (Na_2SO_4) \cdot 2 + 0{,}5\ (Na(OH)) = 1{,}3\ M$

$[Cl^-] = 2\ [Ca^{2+}]_{dis} + 2\ [Ca^{2+}]\downarrow = 2 \cdot (8 \cdot 10^{-4} + 0{,}0988 + 0{,}2688 + 0{,}2147) = 1{,}163\ M$

▶ 12.3. Se tienen 100 mL de una disolución $8{,}6 \cdot 10^{-4}\ M$ en Ag^+ y $3{,}74 \cdot 10^{-3}\ M$ en Ba^{++} a la que se añade lentamente una disolución que contiene ion yodato:

a) ¿Qué cantidad de ion yodato habrá que añadir para que comience a precipitar el primer catión?

b) ¿Qué concentración de ion yodato habrá en disolución cuando comience a precipitar el segundo catión?

c) ¿Cuál es la concentración en disolución del primer catión precipitado cuando empieza a precipitar el segundo?

d) ¿Qué cantidad de ion yodato habrá que añadir para que precipite el 50% del segundo catión?

Datos: $K_{ps}(AgIO_3) = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ $K_{ps}(Ba(IO_3)_2) = 6{,}0 \cdot 10^{-10}$

RESOLUCIÓN

a) $[Ag^+] \cdot [IO_3^-] = 1 \cdot 10^{-8}$ $\Rightarrow [IO_3^-] = 1 \cdot 10^{-8}/8{,}6 \cdot 10^{-4} = 1{,}16 \cdot 10^{-5}\ M$

$[Ba^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = 6 \cdot 10^{-10}$ $\Rightarrow [IO_3^-] = (6 \cdot 10^{-10}/3{,}74 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 4 \cdot 10^{-4}\ M$

Precipitará primero la plata, puesto que necesita una menor concentración de IO_3^-. La cantidad de IO_3^- que es necesario añadir será:

$$1{,}16 \cdot 10^{-5}\ M \cdot 0{,}1\ L = 1{,}16 \cdot 10^{-6}\ mol$$

b) La $[IO_3^-]$ en equilibrio con $[Ba^{2+}] = 3{,}74 \cdot 10^{-3}\ M$ es: $[IO_3^-] = 4 \cdot 10^{-4}\ M$

c) La $[Ag^+]$ en equilibrio con $[IO_3^-] = 4 \cdot 10^{-4}\ M$ es: $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-8}/4 \cdot 10^{-4} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ M$

d) $[Ba^{2+}] = 0{,}5 \cdot 3{,}74 \cdot 10^{-3} = 1{,}87 \cdot 10^{-3}\ M \Rightarrow [IO_3^-] = (6 \cdot 10^{-3}/1{,}87 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 5{,}66 \cdot 10^{-4}\ M$

Cantidad de yodato para precipitar la plata: $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-8}/5{,}66 \cdot 10^{-4} = 1{,}77 \cdot 10^{-5}\ M$

Plata precipitada = $8{,}6 \cdot 10^{-4} - 1{,}77 \cdot 10^{-5} = 8{,}42 \cdot 10^{-4}\ M$

Yodato necesario = $8{,}42 \cdot 10^{-4}\ M$

Cantidad de yodato para precipitar el bario = $2 \cdot 1{,}87 \cdot 10^{-3} = 3{,}74 \cdot 10^{-3}\ M$

Yodato total necesario = $(5{,}66 \cdot 10^{-4} + 8{,}42 \cdot 10^{-4} + 3{,}74 \cdot 10^{-3})\ M \cdot 0{,}1\ L = 5{,}15 \cdot 10^{-4}$ mol

© ITES-Paraninfo

▶ 12.4. Se tiene 1 litro de una solución 0,1 *M* de Na_2S y 0,2 *M* de NaI. Si a esta disolución se le va añadiendo $AgNO_3(s)$:

a) ¿Qué compuesto precipita en primer lugar? Cuando esto ocurra, ¿cuál será la concentración de Ag^+?

b) Calcule las concentraciones de Ag^+, S^{2-} y I^- cuando comience a precipitar el segundo compuesto.

c) ¿Cuántos moles de $AgNO_3$ se habrán añadido hasta ese momento?

d) ¿Ha sido cuantitativa la precipitación del primero en ese momento?

Datos: $K_{ps}(AgI) = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$ $\quad K_{ps}(Ag_2S) = 1{,}6 \cdot 10^{-49}$

RESOLUCIÓN

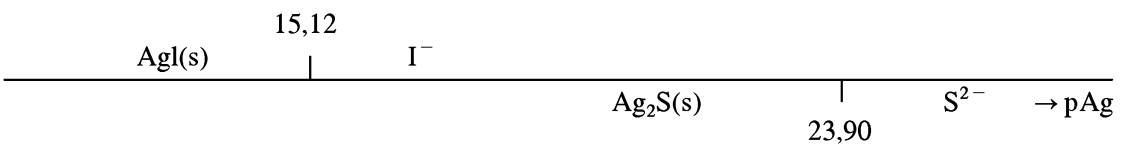
a)

$$Ag^+ + I^- \rightleftarrows AgI(s)$$
$$2Ag^+ + S^{2-} \rightleftarrows Ag_2S(s)$$

Concentraciones de Ag para que precipite la primera partícula:

$$[Ag^+] = K_{ps}(AgI)/[I^-] = 1{,}5 \cdot 10^{-16}/0{,}2 = 7{,}5 \cdot 10^{-16} \Rightarrow pAg = 15{,}12$$
$$[Ag^+] = \{K_{ps}(Ag_2S)/[S^{2-}]\}^{1/2} = \{1{,}6 \cdot 10^{-49}/0{,}1\}^{1/2} = 1{,}26 \cdot 10^{-24} \Rightarrow pAg = 23{,}90$$

Intervalos de existencia:



Precipita en primer lugar Ag_2S.

b) Al comenzar a precipitar el segundo compuesto (AgI):

$$[I^-] = 0{,}2\ M \qquad [Ag^+] = 7{,}5 \cdot 10^{-16}\ M \qquad [S^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-49}/[Ag^+]^2 = 2{,}84 \cdot 10^{-19}\ M$$

c) Moles/L de Ag añadidos: $C_{Ag} = [Ag^+] + 2\,[Ag_2S] = [Ag^+] + 2 \cdot ([S^{2-}]_{Inicial} - [S^{2-}])$

$$C_{Ag} = 7{,}5 \cdot 10^{-16} + 2 \cdot (0{,}1 - 2{,}84 \cdot 10^{-19}) = 0{,}2 \text{ mol/L}$$

d) La precipitación será cuantitativa si se cumple que: $[S^{2-}] < 0{,}1\%\ [S^{2-}]_{Inicial}$

Sí es cuantitativa, ya que: $[S^{2-}] = 2{,}84 \cdot 10^{-19} << 10^{-4}$ $\quad [(0{,}1/100) \cdot 0{,}1]$

▶ 12.5. En un vaso que contiene 500 mL de agua se van añadiendo sucesivamente:

1. 27,8 gramos de $PbCl_2$

2. 500 mL de disolución 1 *M* de NaI

3. 139 gramos de $PbCl_2$

Se pide:

a) En el punto primero ¿se disolverá todo el $PbCl_2$? En caso afirmativo, justifíquelo. En caso negativo, ¿cuántos gramos quedan sin disolver?

© ITES-Paraninfo

b) En el punto segundo ¿precipitará PbI_2? En caso negativo, justifíquelo. En caso afirmativo, ¿cuántos gramos precipitarán?

c) En el punto tercero ¿se disolverá todo el $PbCl_2$? Justifíquelo.

Datos: $K_{ps}(PbCl_2) = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ $K_{ps}(PbI_2) = 8{,}0 \cdot 10^{-9}$ p-atCl: 35,5 I: 127 Pb: 207

RESOLUCIÓN

a) Solubilidad del $PbCl_2$ en agua = s

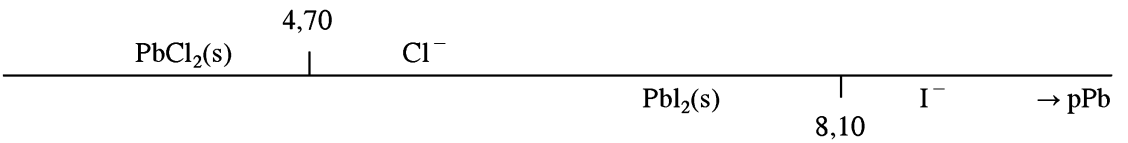
$$PbCl_2(s) \rightleftarrows 2Cl^- + Pb^{2+}$$
$$2s \qquad s$$

$$K_{ps}(PbCl_2) = 2{,}0 \cdot 10^{-5} = [Cl^-]^2[Pb^{2+}] = 4s^3 \rightarrow s = 0{,}0171\ M$$

En 0,5 L pueden disolverse $0{,}0171 \cdot 0{,}5 = 0{,}00855$ moles $\rightarrow 0{,}00855 \cdot 278 = 2{,}3769$ g.
No se disuelve todo y quedan: $28{,}7 - 2{,}3769 = 25{,}4231$ g sin disolver.

b) Concentraciones iniciales: $[I^-] = 0{,}5\ M$ $[Pb^{2+}]$ = s (apartado anterior) = $0{,}0171\ M$

$$[I^-]^2[Pb^{2+}] = (0{,}5)^2 \cdot 0{,}0171 = 0{,}004275 < 8{,}0 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \text{Precipitará } PbI_2$$



	$PbCl_2(s)$	+ $2I^-$	$\rightarrow PbI_2(s)$	+ $2Cl^-$
i	0,1	0,5		
Equilibrio	$\rightarrow 0$	$0{,}5 - 0{,}2 = 0{,}3$	(0,1)	0,2

no sólo se forma $PbI_2(s)$, sino que se disuelve por completo $PbCl_2(s)$, con lo que:

$$[Pb^{2+}] = 8 \cdot 10^{-9}/[I^-]^2 = 8{,}89 \cdot 10^{-6}\ M \Rightarrow pPb = 7{,}05$$

La cantidad de PbI_2 que precipita es 0,1 mol, es decir, $0{,}1 \cdot 461 = 46{,}1$ g.

c) Ahora la cantidad total de $PbCl_2(s)$ es mayor (se añaden 0,5 moles más):

	$PbCl_2(s)$	+ $2I^-$	$\rightarrow PbI_2(s)$	+ $2Cl^-$
	0,5	0,3	0,1	0,2
Equilibrio	$0{,}5 - (0{,}3/2)$	$\rightarrow 0$	$0{,}1 + (0{,}3/2)$	$0{,}3 + 0{,}2$

No se disolverá todo el $PbCl_2(s)$, de forma que como $[Cl^-] = 0{,}5\ M$, resulta:

$$[Pb^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}/[Cl^-]^2 = 8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pPb = 4{,}10$$

Nota: Dado que la constante del equilibrio anterior no es excesivamente grande:

$$K = [Cl^-]^2/[I^-]^2 = K_{ps}(PbCl_2)/K_{ps}(PbI_2) = 2500$$

© ITES-Paraninfo

se puede pensar que no está justificada la suposición de reacción total, y entonces:

	$PbCl_2(s)$	$+\ 2I^-$	$\rightarrow PbI_2(s)$	$+\ 2Cl^-$
i	0,5	0,3	0,1	0,2
Equilibrio	$0{,}5-x$	$0{,}3-2x$		$0{,}2+2x$

$$K = 2500 = (0{,}2 + 2x)^2/(0{,}3 - 2x)^2 \Rightarrow x = 0{,}145 \Rightarrow \text{no se disuelve todo el } PbCl_2$$

$$[Cl^-] = 0{,}49 \Rightarrow [Pb^{2+}] = 8{,}33 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pPb = 4{,}08$$

▶ 12.6. Si a una solución que contiene los siguientes aniones, con las concentraciones molares que se indican entre paréntesis: CrO_4^{2-} (0,5), I^- (0,01) y PO_4^{3-} (0,002), se le añaden cantidades crecientes de una sal soluble de plata, indique:

a) Orden de precipitación de las sales de plata poco solubles. Para ello, debe representar los intervalos de existencia de los distintos equilibrios.

b) Concentración de las especies disueltas cuando se ha formado una minúscula partícula del sólido que precipita en segundo lugar.

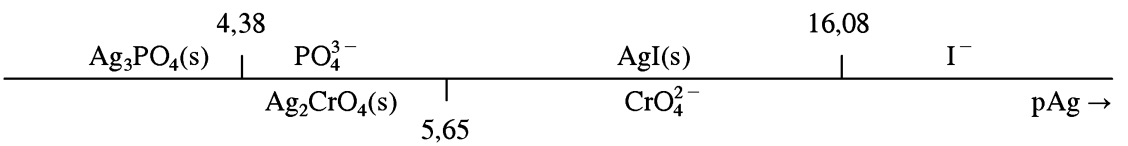
c) Porcentajes en disolución de los aniones anteriores, cuando empiece a precipitar la última sal.

d) Cantidad total de plata (C_{Ag}) añadida en el instante anterior.

Datos: $K_{ps}(AgI)$: $8{,}3 \cdot 10^{-17}$ $K_{ps}(Ag_2CrO_4)$: $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ $K_{ps}(Ag_3PO_4)$: $1{,}4 \cdot 10^{-16}$

RESOLUCIÓN

a) Orden: 1.º AgI 2.º Ag_2CrO_4 3.º Ag_3PO_4



b) $[Ag^+] = 10^{-5{,}65} = 2{,}24 \cdot 10^{-6}\ M$

$[CrO_4^{2-}] \simeq C_{Cr} = 0{,}5$ M $[I^-] = 3{,}7 \cdot 10^{-11}$ M $[PO_4^{3-}] = C_P = 0{,}002$ M

c) % $CrO_4^{2-} = ([CrO_4^{2-}]/C_{Cr}) \cdot 100 = 0{,}28$ % $I^- = 2 \cdot 10^{-8}$ % $PO_4^{3-} \simeq 100$

$[CrO_4^{2-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ M$ $[I^-] = 2 \cdot 10^{-12}\ M$

d) $C_{Ag}(\text{total}) = [Ag^+] + C_{Ag}(AgI) + C_{Ag}(Ag_2CrO_4) = 1{,}01$ mol/L

$C_{Ag}(AgI)$: Cantidad de Ag para precipitar aproximadamente el 100% del I^-

$C_{Ag}(Ag_2CrO_4)$: Cantidad de Ag para precipitar el 99,72% ($\simeq$100%) del CrO_4^{2-}

Nota: En ese instante la concentración de ion cromato en disolución es de $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, es decir, ha precipitado $0{,}5 - 1{,}4 \cdot 10^{-3} = 0{,}4986$ mol/L, lo que representa el 99,72% del ion cromato inicial.

© ITES-Paraninfo

► 12.7. Se tiene un litro de una disolución en la que están presentes los siguientes cationes: Li^+, Ag^+, Mg^{2+} y Al^{3+}, todos en concentración 0,1 *M*, y a la que se va añadiendo lentamente $Na_3PO_4(s)$ (una sal soluble). Se pide:

a) Orden de precipitación de los distintos compuestos poco solubles, dibujando el diagrama de intervalos de existencia.

b) Las concentraciones de **todos** los iones en la solución, cuando empiece a precipitar el tercero.

c) ¿Qué cantidad de Na_3PO_4 se ha añadido en el momento indicado en el apartado b)?

Datos: Valores de K_{ps}:

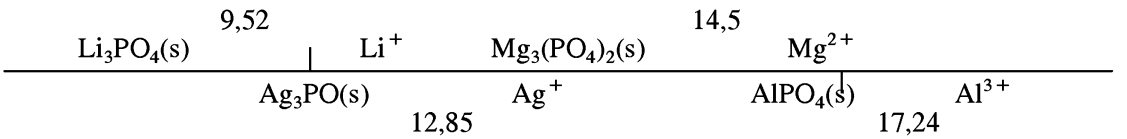
Li_3PO_4: $3 \cdot 10^{-13}$ Ag_3PO_4: $1{,}4 \cdot 10^{-16}$ $Mg_3(PO_4)_2$: $1 \cdot 10^{-32}$ $AlPO_4$: $5{,}8 \cdot 10^{-19}$

Pesos atómicos: Na: 23 P: 31 O: 16

RESOLUCIÓN

a) Hay que determinar la concentración de PO_4^{3-} mínima necesaria para que se cumpla el producto de solubilidad de cada compuesto.

Li_3PO_4	$[PO_4^{3-}] = 3 \cdot 10^{-10}$	$pPO_4^{3-} = 9{,}52$
Ag_3PO_4	$[PO_4^{3-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$	$pPO_4^{3-} = 12{,}85$
$Mg_3(PO_4)_2$	$[PO_4^{3-}] = 3{,}2 \cdot 10^{-15}$	$pPO_4^{3-} = 14{,}5$
$AlPO_4$	$[PO_4^{3-}] = 5{,}8 \cdot 10^{-18}$	$pPO_4^{3-} = 17{,}24$



b) Cuando empieza a precipitar el tercero, Ag_3PO_4, $[PO_4^{3-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ *M*. Las sales de sodio, magnesio y aluminio están en equilibrio, se cumple el producto de solubilidad; la de litio no está en equilibrio.

$[Li^+] = 0{,}1\ M$ $[Ag^+] = 0{,}1\ M$ $[Mg^{2+}] = 8 \cdot 10^{-3}\ M$ $[Al^{3+}] = 4{,}1 \cdot 10^{-6}\ M$

Cantidad total de PO_4^{3-} añadida = fosfato en solución + fosfato precipitado con el Mg + fosfato precipitado con el Al = 0,1613 mol

Este fosfato va acompañado con el sodio correspondiente. $[Na^+] = 0{,}484\ M$.

c) PM (Na_3PO_4) = 164 Se han añadido 26,458 g.

► 12.8. Se tiene 1 L de agua a la que se le adiciona (sin variación de volumen) 0,1 moles de nitrato de plata, 0,1 moles de nitrato de cadmio, 0,1 moles de nitrato de hierro (III) y 78 g de sulfuro sódico. Se pide:

a) Concentración inicial de todas las especies iónicas presentes, antes de que se produzca ninguna reacción.

b) Dibuje el diagrama de intervalos de existencia de los sólidos que se forman en función de pS.

© ITES-Paraninfo

c) ¿Cuál será la concentración de **todas** las especies iónicas presentes cuando se alcance el equilibrio?

d) ¿Cuál será el peso **total** de la materia sólida precipitada?

Datos: K_{ps} (sulfuro de plata) $= 7{,}1 \cdot 10^{-50}$ K_{ps}(sulfuro de cadmio) $= 2{,}0 \cdot 10^{-28}$

K_{ps}(sulfuro de hierro (III)) $= 1{,}0 \cdot 10^{-88}$

RESOLUCIÓN

a) Inicial:

$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^- \Rightarrow [Ag^+] = 0{,}1\ M$ $Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2NO_3^- \Rightarrow [Cd^{2+}] = 0{,}1\ M$

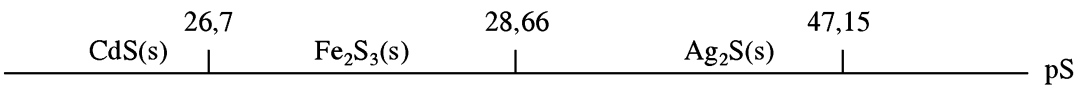
$Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3NO_3^- \Rightarrow [Fe^{3+}] = 0{,}1\ M$ $[NO_3^-] = 0{,}1 + 2 \cdot 0{,}1 + 3 \cdot 0{,}1 = 0{,}6\ M$

78 g Na_2S = 1 mol $\Rightarrow [S^=] = 1\ M$ $[Na^+] = 2\ M$

b) K_{ps}(sulfuro de plata) $= 7{,}1 \cdot 10^{-50} = [S^=] \cdot (0{,}1)^2 \Rightarrow pS = 47{,}15$

K_{ps}(sulfuro de cadmio) $= 2{,}0 \cdot 10^{-28} = [S^=] \cdot (0{,}1) \Rightarrow pS = 26{,}7$

K_{ps}(sulfuro de hierro (III)) $= 1{,}0 \cdot 10^{-88} = [S^=]^3 \cdot (0{,}1)^2 \Rightarrow pS = 28{,}66$



c)

$2Ag^+$	$+ S^=$	$\rightleftarrows Ag_2S(s)$	$2Fe^{3+}$	$+ 3S^=$	$\rightleftarrows Fe_2S_3(s)$	Cd^{2+}	$+ S^=$	$\rightleftarrows CdS(s)$
0,1	1		0,1	0,95		0,1	0,8	
0,1	0,1/2	(0,1/2)	0,1	$0{,}1 \cdot 3/2$	(0,1/2)	0,1	0,1	(0,1)
→0	0,95		→0	0,8		→0	0,7	

$[Ag^+] = (7{,}1 \cdot 10^{-50}/0{,}7)^{1/2} = 3{,}18 \cdot 10^{-25}\ M$ $[Fe^{3+}] = (1 \cdot 10^{-88}/0{,}7^3)^{1/2} = 1{,}71 \cdot 10^{-44}\ M$

$[Cd^{2+}] = 2 \cdot 10^{-28}/0{,}7 = 2{,}86 \cdot 10^{-28}\ M$ $[Na^+] = 2\ M$ $[S^=] = 0{,}7\ M$ $[NO_3^-] = 0{,}6\ M$

d) $PM(Ag_2S) = 248$ $PM(Fe_2S_3) = 208$ $PM(CdS) = 144{,}4$

peso total sólido $= 0{,}05 \cdot 248 + 0{,}05 \cdot 208 + 0{,}1 \cdot 144{,}4 = 37{,}24$ g

PROBLEMAS PROPUESTOS

► 12.1. **a)** Se tiene una disolución 0,01 *M* de Ca^{2+}. Calcule la concentración mínima de F^- que hay que añadir a dicha disolución para que comience a precipitar $CaF_2(s)$.

b) Si se añaden 0,1 moles de Fe^{3+} a 20 mL de una solución acuosa en la que se mantiene el pH constante e igual a 9, ¿habrá precipitación de $Fe(OH)_3$?

Datos: $K_{ps}(CaF_2) = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$ $K_{ps}(Fe(OH)_3) = 2{,}5 \cdot 10^{-39}$

► 12.2. A un litro de una disolución de Pb^{2+} 0,2 *M* se le añaden:

a) 10^{-3} moles de NaCl

© ITES-Paraninfo

b) 0,4 moles de NaCl

c) 0,6 moles de NaCl

Calcule para los tres casos las concentraciones de Pb^{2+} y Cl^- que quedan en disolución y los moles de $PbCl_2$ que precipitan.

Datos: $K_{ps}(PbCl_2) = 2 \cdot 10^{-5}$

▶ **12.3.** ¿Cuántos gramos de $PbCl_2$ pueden disolverse en 0,25 L de una disolución acuosa que contiene 63,5 g de I^- disueltos?

Datos: $K_{ps}(PbCl_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ $K_{ps}(PbI_2) = 8 \cdot 10^{-9}$

▶ **12.4.** Calcule las concentraciones de CO_3^{2-}, Sr^{2+} y Ca^{2+} en una disolución acuosa saturada de $SrCO_3$ y $CaCO_3$.

Datos: $K_{ps}(SrCO_3) = 10^{-9}$ $K_{ps}(CaCO_3) = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$

▶ **12.5.** Al añadir IO_3^- a una solución que contiene Ba^{2+} 0,10 *M*, precipita $Ba(IO_3)_2$. Calcule:

a) ¿Qué concentración final de IO_3^- es necesaria para que el Ba^{2+} precipite cuantitativamente (es decir, tan sólo quede en solución el 0,1% del Ba^{2+} inicial)?

b) ¿Cuántos moles/L de KIO_3 deben añadirse para que ocurra lo anterior?

Datos: $K_{ps}(Ba(IO_3)_2) = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$

▶ **12.6.** La solubilidad del cromato de plata a 25 °C en medio neutro es 10^{-4} *M*. Calcule:

a) El producto de solubilidad.

b) La solubilidad en presencia de cromato sódico 0,01 *M*.

▶ **12.7.** El producto de solubilidad del sulfato de bario es igual a $10^{-9,9}$. Calcule su solubilidad en:

a) Agua.

b) Una solución de Na_2SO_4 0,01 *M*.

Datos: K_{ps} $(BaSO_4) = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$

▶ **12.8.** Se adiciona oxalato a una solución 0,1 *M* en cada uno de los cationes metálicos siguientes: Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} y Ce^{3+}.

a) ¿A partir de qué concentración de ion oxalato aparecerá un compuesto precipitado?

b) ¿Cuál precipitará primero?

c) ¿Cuáles a continuación?

Datos: $K_{ps}(Ag_2C_2O_4) = 10^{-11}$ $K_{ps}(BaC_2O_4) = 10^{-7}$ $K_{ps}(CaC_2O_4) = 10^{-8,6}$

$K_{ps}Ce_2(C_2O_4)_3 = 10^{-28,7}$

© ITES-Paraninfo

▶ 12.9. Se tiene una solución 0,02 *M* en NaCl, 0,02 *M* en NaBr y 0,02 *M* en NaI. Se le añade $AgNO_3$ 1 *M*. Calcule:

a) Orden en que precipitarán.

b) ¿Cuál será la concentración de I^- cuando se inicia la precipitación del Br^-?

c) ¿Cuál será la concentración del Br^- cuando se inicia la precipitación del Cl^-?

d) Intervalo de concentración de Ag^+ para el cual I^- puede separarse cuantitativamente del Cl^- y del Br^-.

Datos: $K_{ps}(AgCl) = 10^{-10}$ $K_{ps}(AgBr) = 5 \cdot 10^{-13}$ $K_{ps}(AgI) = 10^{-16}$

▶ 12.10. **a)** Exprese la solubilidad para una sal como In_2S_3 en función del K_{ps}.

b) En un litro de agua pura se disuelven, a 25 °C, 0,0455 g de sulfato de plomo. Calcule el producto de solubilidad del sulfato de plomo a esa temperatura.

▶ 12.11. A una disolución que contiene 0,1 moles de KIO_3 y 0,1 moles de KBr, se le añaden 0,15 moles de $AgNO_3$ y se diluye a 1 litro. Calcule la concentración en la disolución de Ag^+, IO_3^- y Br^-.

Datos: $K_{ps}(AgBr) = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$ $K_{ps}(AgIO_3) = 2 \cdot 10^{-8}$

▶ 12.12. Sabiendo que en 1 litro de agua pura a 25 °C se pueden disolver hasta $2{,}15 \cdot 10^{-5}$ moles de $Mn(OH)_2$, se pide:

a) Producto de solubilidad del $Mn(OH)_2$.

b) Solubilidad en una solución de $MnCl_2$ 0,1 *M*.

c) ¿Cuántos gramos de manganeso se encuentran disueltos en 500 mL de una solución saturada de hidróxido de manganeso y pH = 9?

▶ 12.13. Se precipita IO_3^- de una solución por adición de Ag^+. Después de la precipitación se filtra y se obtienen 200 mL de una solución 0,003 *M* en iones plata.

a) Calcule los gramos de yodato de plata sin precipitar en la solución.

A continuación se lava el precipitado con 200 mL de agua:

b) Calcule los gramos de yodato de plata arrastrados con el líquido de lavado, suponiendo que se alcanza el equilibrio.

c) Si el precipitado de yodato de plata obtenido pesa 0,502 g, determine qué porcentaje de error constituyen las pérdidas debidas a la solubilidad y al lavado.

Datos: $K_{ps}(AgIO_3) = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$

▶ 12.14. Se pretende determinar el ion fluoruro que hay en una disolución, por precipitación como CaF_2. Se sabe que una muestra de 500 mL contiene aproximadamente 0,2 g de F^-. Si se añadiese exactamente la cantidad de nitrato de calcio necesaria para convertir todo el ion fluoruro en CaF_2:

a) ¿Sería importante el error en peso del precipitado debido a precipitación incompleta?

© ITES-Paraninfo

b) ¿Qué mejora se conseguiría añadiendo un exceso suficiente de $Ca(NO_3)_2$ para hacer que la disolución alcance 0,10 *M* en Ca^{2+}?

Datos: Solubilidad en agua pura de $CaF_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M*

▶ **12.15.** Una disolución es $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M* en $BaCl_2$ y $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M* en $SrCl_2$. Se añade K_2CrO_4 hasta que comienza a formarse un precipitado. Calcule:

a) ¿Cuál es el precipitado?

b) ¿Cuál es la concentración del ion cromato en ese momento?

c) ¿Qué concentración del otro ion metálico se necesitaría para que ambos cromatos precipitaran en ese momento?

d) ¿Sería razonable esta composición para una disolución?

Datos: K_{ps} $(BaCrO_4) = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps}(SrCrO_4) = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$

▶ **12.16.** Una disolución contiene Cl^- y CrO_4^{2-}, ambos en una concentración 0,050 *M*. Se añade lentamente una disolución de $AgNO_3$.

a) ¿Qué precipitará primero, AgCl o Ag_2CrO_4?

b) ¿Cuáles serán las concentraciones de Ag^+, Cl^- y CrO_4^{2-} en el momento en que AgCl y $AgCrO_4$ comienzan a precipitar conjuntamente?

Datos: $K_{ps}(AgCl) = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps}(Ag_2CrO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 12.1

a) $6{,}25 \cdot 10^{-5}$ *M* **b)** Sí

RESOLUCIÓN 12.2

$[Pb^{2+}] = 0{,}2$ *M*	$[Cl^-] = 10^{-3}$ *M*	moles de $PbCl_2 = 0$
$[Pb^{2+}] = 0{,}017$ *M*	$[Cl^-] = 0{,}0342$ *M*	moles de $PbCl_2 = 0{,}183$
$[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ *M*	$[Cl^-] = 0{,}2$ *M*	moles de $PbCl_2 = 0{,}2$

RESOLUCIÓN 12.3

68,1 g

RESOLUCIÓN 12.4

$[CO_3^{2-}] = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ *M* $[Sr^{2+}] = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *M* $[Ca^{2+}] = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ *M*

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 12.5

a) $3{,}9 \cdot 10^{-3}\ M$ **b)** $0{,}204\ M$

RESOLUCIÓN 12.6

a) $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-12}$ **b)** $10^{-5}\ M$

RESOLUCIÓN 12.7

a) $1{,}12 \cdot 10^{-5}\ M$ **b)** $1{,}26 \cdot 10^{-8}\ M$

RESOLUCIÓN 12.8

a) $10^{-9}\ M$ **b)** $Ag_2C_2O_4$ **c)** $Ce_2(C_2O_4)_3/CaC_2O_4/BaC_2O_4$

RESOLUCIÓN 12.9

a) AgI; AgBr; AgCl **c)** $10^{-4}\ M$

b) $4 \cdot 10^{-6}\ M$ **d)** $5 \cdot 10^{-12}\ M < [Ag^+] < 2{,}5 \cdot 10^{-11}\ M$

RESOLUCIÓN 12.10

a) $s = (K_{ps}/108)^{1/5}$ **b)** $K_{ps} = s^2 = 2{,}25 \cdot 10^{-8}$

RESOLUCIÓN 12.11

$[IO_3^-] = 0{,}05\ M$ $[Br^-] = 6{,}25 \cdot 10^{-7}\ M$ $[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-7}\ M$

RESOLUCIÓN 12.12

a) $K_{ps} = 3{,}94 \cdot 10^{-14}$ **b)** $s = 3{,}15 \cdot 10^{-7}\ M$ **c)** $10{,}9 \cdot 10^{-3}$ g de Mn

RESOLUCIÓN 12.13

a) $5{,}84 \cdot 10^{-4}$ g **b)** $9{,}95 \cdot 10^{-3}$ g **c)** 2,1%

RESOLUCIÓN 12.14

a) 1,9% error **b)** 0,09% error

RESOLUCIÓN 12.15

a) $BaCrO_4$ **c)** $[Sr^{2+}] = 2{,}3 \cdot 10^2\ M$

b) $[CrO_4^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-7}\ M$ **d)** No

RESOLUCIÓN 12.16

a) AgCl

b) $[Ag^+] = 7{,}1 \cdot 10^{-6}\ M$ $[Cl^-] = 2{,}3 \cdot 10^{-5}\ M$ $[CrO_4^{2-}] = 0{,}05\ M$

© ITES-Paraninfo

13

En este capítulo...

13.1. Definiciones, conceptos previos y notación

Problemas resueltos

Problemas propuestos

Soluciones de los problemas propuestos

Electroquímica

© ITES-Paraninfo

13.1. Definiciones, conceptos previos y notación

Introducción:

La electroquímica estudia la obtención de energía eléctrica a partir de la energía química (celdas galvánicas) y la producción de reacciones químicas a partir de energía eléctrica (electrólisis). En el primer caso se trata de procesos químicos **espontáneos** ($\Delta G < 0$) y en el segundo, de procesos químicos **forzados** ($\Delta G > 0$).

Celdas galvánicas:

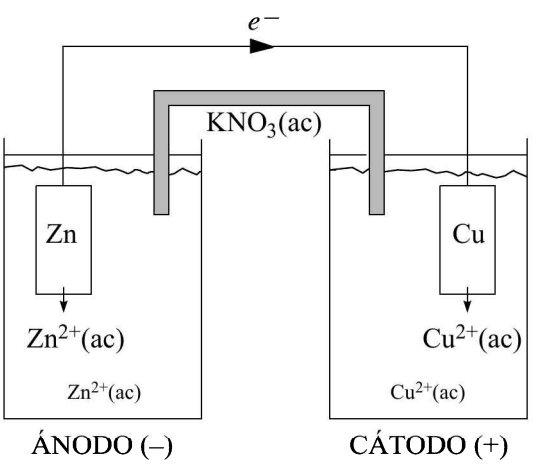
Las celdas galvánicas **bimetálicas** constan de dos semielementos independientes conectados mediante un puente salino según el esquema de la figura. Cada semielemento consta de una disolución de cationes metálicos Me^{n+} (Fe^{2+}(ac), Ag^{+}(ac), etc.) en la que se encuentra sumergido un metal denominado electrodo, que en muchos casos es el mismo Me(s) (Fe(s), Ag(s), etc.), aunque también puede ser otro metal diferente (electrodos inertes). Ambos electrodos se conectan mediante un hilo conductor por el que fluirán los electrones.

El potencial de cada electrodo, correspondiente al par Me^{n+}/Me(s), viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{electrodo}} = E^{\circ}(Me^{n+}/Me(s)) + (0{,}059/n) \cdot \log [Me^{n+}]$$

Al electrodo con menor valor de potencial (el menos positivo o el más negativo) se lo llama **ánodo** y al electrodo con mayor valor de potencial (el más positivo o menos negativo) se lo denomina **cátodo**. Debido a esa diferencia de potencial (denominada **fuerza electromotriz, FEM**) del ánodo fluirán **espontáneamente** electrones hacia el cátodo. En el ánodo se produce siempre la **oxidación anódica** (independientemente de que el proceso sea forzado o espontáneo), e, igualmente, en el cátodo se produce siempre la **reducción catódica**.

Esquema de la pila (bimetálica) Daniell:



Semirreacción anódica:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}$$

Semirreacción catódica:

$$Cu^{2+}(ac) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$$

Reacción global:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

© ITES-Paraninfo

Polaridad de los electrodos:

En los procesos espontáneos la polaridad del ánodo es negativa y la del cátodo es positiva. En los procesos forzados ocurre exactamente al contrario. No obstante, en el ánodo siempre tiene lugar una oxidación (del ánodo salen los electrones) y en el cátodo una reducción (al cátodo llegan los electrones).

Pila de concentración:

Es similar a la pila bimetálica, salvo que en este caso los electrodos son del mismo metal, por lo que la diferencia de potencial (FEM) se debe a la diferencia de concentraciones entre la solución anódica y la catódica.

Semirreacción anódica de oxidación: $Me(s) \rightarrow Me^{n+} + ne^-$

Semirreacción catódica de reducción: $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me(s)$

$$FEM = E_c - E_a = E^o + (0{,}059/n) \cdot \log [Me^{n+}]_c - (E^o + (0{,}059/n) \cdot \log [Me^{n+}]_a)$$

$$FEM = (0{,}059/n) \cdot \log ([Me^{n+}]_c / [Me^{n+}]_a)$$

Ley de Faraday:

La carga (culombios, C) de un mol de e^- es igual a 96 500 C, valor conocido como 1 Faraday. En un proceso electroquímico que dé lugar al suministro o consumo de n moles de e^- (de acuerdo con las semirreacciones que se produzcan) habrá suministrado o consumido $n \cdot F$ culombios. Si se llama Q a dicha cantidad de culombios, se tiene $Q = n \cdot F$; pero, por otra parte, $Q = i \cdot t$ (i = intensidad en amperios, t = tiempo en segundos), de donde:

$$i \cdot t = n \cdot 96\,500$$

n = número de moles de e^- producidos = $n_{eq} = m/P_{eq}$ (m = cantidad en g que reacciona).

Capacidad de una pila:

La capacidad de una pila es la cantidad de electricidad que puede suministrar. Dicha cantidad es igual al número de moles de e^- que puede suministrar multiplicado por F.

$$\text{Capacidad (culombios)} = n \cdot F \qquad n = \text{número de moles de } e^-$$

Normalmente la capacidad no se da en culombios, sino en amperios · hora, A · h

$$\text{Capacidad (A} \cdot \text{h)} = n \cdot F/3600$$

PROBLEMAS RESUELTOS

► 13.1. Se tiene una pila constituida por un electrodo de cadmio y un electrodo de hidrógeno (platino rodeado de gas hidrógeno a 1 atm de presión) y un puente salino de KNO_3. El electrodo de cadmio se introduce en una disolución que se ha preparado mezclando 250 mL de una solución de sulfato de cadmio 0,8 *M* con 250 mL de una solución de sulfuro de sodio 0,7 *M*. El electrodo de hidrógeno está sumergido en una solución que se ha preparado mezclando 250 mL de una solución de ácido acético 1 *M* con 250 mL de una solución de hidróxido potásico 0,5 *M*. Se pide:

a) FEM al conectar ambos electrodos.

© ITES-Paraninfo

b) Dibuje el esquema de la pila, notación y reacciones anódica y catódica.

c) FEM después de haberse consumido 1,34 A · h.

d) Razone por qué el pH de la semipila de cadmio se mantiene prácticamente igual a 7, a pesar de que las constantes de disociación del ácido sulfhídrico sugieren lo contrario.

Datos: $E^{o}(Cd^{2+}/Cd) = -0{,}4$ V $\quad K_2(H_2S) = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ $\quad K_1(H_2S) = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$

$K_{ps}(CdS) = 10^{-25}$ $\quad K_a(AcH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

RESOLUCIÓN

Para calcular la FEM de la pila se necesita conocer los potenciales de cada electrodo. Para ello, se aplica la ecuación de Nernst a cada electrodo:

Disolución electrodo Cd:

Se calculan primero las concentraciones iniciales de todas las especies:

$$[CdSO_4] = 250 \cdot 0{,}8/500 = 0{,}4\ M \Rightarrow [Cd^{2+}] = 0{,}4\ M \qquad [SO_4^{=}] = 0{,}4\ M$$

$$[Na_2S] = 250 \cdot 0{,}7/500 = 0{,}35\ M \Rightarrow [S^{=}] = 0{,}35\ M \qquad [Na^{+}] = 0{,}7\ M$$

De los datos se deduce que el sulfuro de Cd(II) es insoluble, por lo que al coexistir inicialmente iones $S^{=}$ y Cd^{2+} es casi seguro que precipita sulfuro de cadmio. Para confirmarlo se sustituyen los valores calculados de $[S^{=}]$ y $[Cd^{2+}]$ en la expresión del K_{ps} y se comprueba que es mayor que el valor de K_{ps}:

$$[Cd^{2+}] \cdot [S^{=}] = 0{,}4 \cdot 0{,}35 = 0{,}14 >> K_{ps}$$

el cadmio y el sulfuro reaccionan de manera prácticamente total:

$S^{=}$	+ Cd^{2+}	→ CdS(s)	
0,35	0,4		
→0	0,05		0,35 (mol/L precipitados)

como hay Cd en exceso, $[Cd^{2+}] = 0{,}05\ M$, la concentración de sulfuro será:

$$K_{ps} = 10^{-25} = [Cd^{2+}] \cdot [S^{=}] = 0{,}05 \cdot [S^{=}] \Rightarrow [S^{=}] = 2 \cdot 10^{-24}\ M$$

Al ser tan pequeña la $[S^{=}]$, su influencia en el pH [pregunta d)] es despreciable.

El potencial de electrodo será:

$$E = -0{,}4 - (0{,}059/2) \cdot \log(1/0{,}05) = -0{,}438 \text{ V}$$

Disolución electrodo de H_2:

Al aplicar la ecuación de Nernst al electrodo de hidrógeno, se tiene:

$$E = E^{o}_{H} - 0{,}059 \cdot \log\{(P_{H_2})^{1/2}/[H^{+}]\} = 0 - 0{,}059 \cdot \log\{1/[H^{+}]\} = -0{,}059 \cdot pH$$

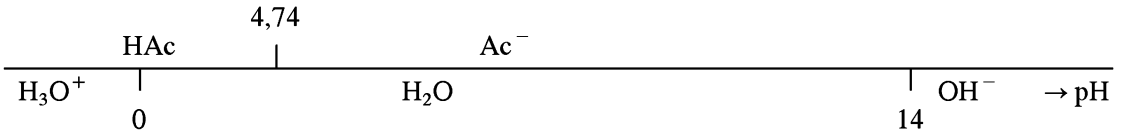
Conocido el pH, se obtendrá el potencial de electrodo.

Las concentraciones iniciales de acético (ácido débil) y KOH (base fuerte) son las siguientes:

$$[AcH] = 250 \cdot 1/500 = 0{,}5\ M \qquad [KOH] = 250 \cdot 0{,}5/500 = 0{,}25\ M$$

© ITES-Paraninfo

El diagrama de intervalos de predominio en función del pH es el siguiente:



La reacción ácido débil/base fuerte es prácticamente total, ya que AcH y OH^- no coexisten en el diagrama:

$$\begin{array}{lllll} AcH & + & OH^- & \rightarrow & Ac^- + H_2O \\ 0{,}5 & & 0{,}25 & & \\ 0{,}25 & & \rightarrow 0 & & 0{,}25 \end{array}$$

Se observa que después de la reacción, las especies predominantes son AcH/Ac^- (disolución tampón), zona de coexistencia en torno a pK (4,74). El K^+ (conjugado de KOH) es un ion espectador. La fórmula a aplicar es la siguiente:

$$[H^+] = 10^{-4{,}74} \cdot (0{,}25/0{,}25) = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pH = 4{,}74$$

$$E = -0{,}059 \cdot 4{,}74 = -0{,}280 \text{ V}$$

Calculados los potenciales de ambos electrodos, se deduce que el ánodo será el electrodo de Cd (por tener el potencial más negativo) y el cátodo será el electrodo de hidrógeno. Por lo tanto:

$$\text{FEM} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0{,}28 - (-0{,}438) = 0{,}158 \text{ V}$$

Reacción anódica: $Cd(s) \rightarrow Cd^{2+}(ac) + 2e^-$

Reacción catódica: $2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

Notación de la pila:

$$Cd(s)/CdS(s)/Cd^{2+}(0{,}05\ M) \quad // \quad H^+(1{,}8 \cdot 10^{-5} M)/H_2(g)(P_{H_2} = 1 \text{ atm})/Pt(s)$$

Después de haberse producido 1,34 A · h:

$$1{,}34 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot 3600 \text{ (C/A} \cdot \text{h)} \cdot 1/(96\,500 \text{ mol } e^-/\text{C}) = 0{,}05 \text{ moles de } e^- \text{ producidos}$$

Teniendo en cuenta las reacciones anódica y catódica, se puede determinar la cantidad de Cd que se ha disuelto, y la cantidad de H^+ que ha pasado a $H_2(g)$:

Reacción anódica: por cada 2 moles de e^- se disuelve 1 mol de Cd^{2+} $\Rightarrow$ 0,05/2 = 0,025 moles de Cd^{2+} que pasan a disolución, por lo que la nueva concentración de Cd^{2+} será:

$$[Cd^{2+}] = 0{,}05\ M + 0{,}025 \text{ moles}/0{,}5 \text{ L} = 0{,}1\ M$$

En el cátodo, por cada 2 moles de e^-, 2 moles de H^+ (que los suministra el ácido acético) pasan a $H_2(g)$ $\Rightarrow$ 0,05 moles de H^+ pasan a $H_2(g)$. Por lo tanto, el ácido acético suministra 0,05 moles de H^+, produciendo además 0,05 moles de acetato (Ac^-), por lo que:

Nueva concentración de AcH: $[AcH] = 0{,}25 - 0{,}05/0{,}5 = 0{,}15\ M$

Nueva concentración de Ac^-: $[Ac^-] = 0{,}25 + 0{,}05/0{,}5 = 0{,}35\ M$

Al igual que antes: $[H^+] = 10^{-4{,}74} \cdot (0{,}15/0{,}35) = 7{,}8 \cdot 10^{-6} \rightarrow pH = 5{,}11$ (el pH ha variado muy poco por tratarse de una disolución tampón).

© ITES-Paraninfo

Conocidas la nueva concentración de Cd^{2+} y el nuevo pH, se vuelve a aplicar la ecuación de Nernst y se obtiene:

$$E_{\text{Ánodo}} = -0{,}4 + (0{,}059/2)\cdot\log(0{,}1) = -0{,}4295 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cátodo}} = -0{,}059\cdot 5{,}11 = -0{,}301 \text{ V}$$

El potencial anódico se hace más positivo y el catódico se hace más negativo, por lo que la FEM disminuirá:

$$\text{FEM} = -0{,}301 - (-0{,}4295) = 0{,}128 \text{ V}$$

► 13.2. Se forma una pila con un electrodo normal de H_2[Pt/(H_2; P = 1 atm)/H^+ (1 *M*)] y un electrodo de plata sumergido en 1 litro de disolución, donde existe un precipitado sólido de AgCl que pesa 50 g. Las disoluciones se conectan por medio de un puente salino. La FEM medida en la pila es de 0,506 V en el instante inicial. Se pide:

a) Calcule el producto de solubilidad del AgCl.

b) Dibuje el esquema de la pila indicando ánodo, cátodo, reacción anódica, reacción catódica y sentido de circulación de la corriente.

c) Calcule los A · h producidos y la FEM de la pila en el momento en que desaparece el precipitado.

d) Calcule los A · h disponibles desde que desaparece el precipitado hasta que se alcanza el equilibrio.

Nota: El electrodo normal de hidrógeno permanece invariable en todo el proceso.

Datos: $E^{o}(Ag^+/Ag) = 0{,}799$ V

RESOLUCIÓN

a) $E_{\text{Ánodo}} = 0$ $\qquad E_{\text{Cátodo}} = E^{o}_{Ag} + (0{,}059/n)\cdot\log([Ag^+])$

$$\text{FEM} = E_{\text{Cátodo}} - E_{\text{Ánodo}} = 0{,}506 = 0{,}799 + 0{,}059\cdot\log[Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = 1{,}081\cdot 10^{-5}\ M$$

Como la disolución se preparó con AgCl(s):

$$\underset{}{AgCl(s)} \rightleftarrows \underset{s}{Ag^+} + \underset{s}{Cl^-} \qquad K_{ps} = s^2 = [Ag^+]^2 = (1{,}081\cdot 10^{-5})^2 = 1{,}17\cdot 10^{-10}$$

b) Reacción anódica: $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(ac) + 2e^-$

Reacción catódica: $Ag^+(ac) + 1e^- \rightarrow Ag(s)$

c) Cuando desaparece el precipitado: moles(AgCl) = 50/(35,5 + 107,9) = 0,349 moles/L

$$[Cl^-] = 0{,}349 \text{ mol/L} \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 0{,}349\cdot[Ag^+] = 1{,}17\cdot 10^{-10} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow [Ag^+] = 3{,}35\cdot 10^{-10}\ M$$

Plata depositada hasta ese instante:

$$[Ag^+]_{\text{Inicial}} - [Ag^+]_{\text{Final}} = 0{,}349 - 3{,}35\cdot 10^{-10} \simeq 0{,}349 \text{ mol/L}$$

moles de Ag depositados: 0,349 = moles de electrones producidos.

Capacidad: 0,349 · 96 500/3600 = 9,35 A · h

$$\text{FEM} = E_{\text{Cátodo}} - E_{\text{Ánodo}} = 0{,}799 + 0{,}059\cdot\log[Ag^+] = 0{,}799 + 0{,}059\cdot\log(3{,}35\cdot 10^{-10}) = 0{,}24 \text{ V}$$

© ITES-Paraninfo

d) Cuando se alcanza el equilibrio FEM = 0

$$\text{FEM} = 0 = 0{,}799 + 0{,}059 \cdot \log[Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = 2{,}87 \cdot 10^{-14}\ M$$

$$\text{moles de } e^- \text{ producidos} = [Ag^+]_{\text{Final}} - [Ag^+]_{\text{Equilibrio}} = 3{,}35 \cdot 10^{-10} - 2{,}87 \cdot 10^{-14} = 3{,}3497 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Capacidad} = 3{,}3497 \cdot 10^{-10} \cdot 96\,500/3600 = 8{,}98 \cdot 10^{-9}\ \text{A} \cdot \text{h}$$

Nota: Téngase en cuenta que número equivalentes (Ag) = número moles (Ag) y que el volumen es 1 L.

► 13.3. Se dispone de una celda galvánica constituida por un electrodo de 127 gramos de cobre sumergido en una solución *A*, y un electrodo de platino rodeado de gas hidrógeno a la presión **constante** de una atmósfera, sumergido en una solución *B*. Un milivoltímetro colocado entre ambos electrodos, a circuito abierto (sin paso de corriente), marca una diferencia de potencial de 321 mV.

La disolución *A* se ha obtenido al añadir agua a 37,5 gramos de yoduro sódico y 31,375 gramos de nitrato de cobre (I) hasta completar un litro de solución.

A su vez, la disolución *B* es una solución reguladora que se ha obtenido al mezclar dos soluciones *C* y *D*. La solución *C* se ha obtenido al añadir agua a 30 gramos de hidrogenosulfato sódico hasta completar 0,25 L de solución, y la solución *D* se ha obtenido al añadir agua a una cierta cantidad de Na_2SO_4 hasta completar 0,75 L.

Se sabe que el pH de la disolución *B* vale 2,602 y **se puede suponer constante a lo largo de todo el proceso**.

Se pide:

a) A circuito abierto:

1. Calcule en la disolución *A* (donde está sumergido el electrodo de cobre):
   K_{ps} (yoduro de cobre(I)); potencial del electrodo; pH; gramos de yoduro de cobre(I) precipitado; concentración de iones sodio, nitrato y yoduro.
2. Dibuje el diagrama de intervalos de predominio en función del pH para las tres disoluciones *B*, *C* y *D*, indicando sobre dicho diagrama la zona de pH correspondiente a cada disolución. Calcule: pH de las disoluciones *C* y *D*; gramos de sulfato sódico que se añadieron en la disolución *D* y el potencial del electrodo sumergido en la disolución *B*.

b) A circuito cerrado:

1. Dibujar el esquema de la pila indicando ánodo, cátodo, flujo de electrones, y reacciones anódica y catódica.
2. A · h producidos y FEM en el momento en el que desaparece el precipitado.
3. A · h producidos desde que desaparece el precipitado hasta que se alcanza el equilibrio.
4. Concentración de iones I^- en la disolución *A* cuando se alcanza el equilibrio.

Datos: 1 F = 96 500 C $\quad E^o(Cu^+/Cu) = 0{,}521$ V $\quad pK_a(HSO_4/SO_4^{2-}) = 2$

Resolución

a) **1.** Conocida la FEM = 0,321 V y el pH de la disolución *B* = 2,602 se puede calcular la concentración de cobre en la disolución *A*:

$\text{FEM} = E_c - E_a$ $\quad$ E_a es el potencial anódico (electrodo de hidrógeno NO estándar)
E_c es el potencial catódico (electrodo de cobre)

$$E_a = -0{,}059 \cdot \text{pH} = -0.059 \cdot 2{,}602 = -0{,}153\ \text{V}$$

$$E_c = 0{,}521 - 0{,}059 \cdot \log(1/[Cu^+]) = 0{,}521 + 0{,}059 \cdot \log[Cu^+]$$

$$\text{FEM} = E_c - E_a = 0{,}321 = 0{,}521 + 0{,}059 \cdot \log[Cu^+] - (-0{,}153) \Rightarrow [Cu^+] = 1{,}025 \cdot 10^{-6}$$

© ITES-Paraninfo

Por otra parte, en la disolución *A*, inicialmente, se tiene:

$$[NaI] = 37{,}5 \text{ g}/150 \text{ g/mol} = 0{,}25\ M$$

$$[CuNO_3] = 31{,}375 \text{ g}/125{,}5 \text{ g/mol} = 0{,}25\ M$$

por tanto, las concentraciones iniciales de los iones presentes en la disolución *A* son:

$[Na^+] = [NO_3^-] = 0{,}25\ M$ (constantes en todo el proceso)

$[I^-]_o = [Cu^+]_o = 0{,}25\ M$ reaccionan dando CuI(s) según la siguiente reacción:

Cu^+	+	I^-	→	CuI(s)
0,25		0,25		
$0{,}25 - x$		$0{,}25 - x$		x

Conocida la concentración de Cu^+ final $= 1{,}025 \cdot 10^{-6}$, se deduce que:

$$0{,}25 - x = [Cu^+]_f = [I^-]_f = 1{,}025 \cdot 10^{-6}, \quad \text{y por tanto,} \quad x = 0{,}25 - 1{,}025 \cdot 10^{-6}$$

es decir, la cantidad que reacciona de I^- y de Cu^+ se puede tomar aproximadamente igual a 0,25 mol/L. Así pues, los gramos de CuI precipitados serán:

$$\text{CuI(s) precipitado} = 0{,}25 \text{ mol/L} \cdot 1\text{L} \cdot 190{,}5 \text{ g/mol} = 47{,}625 \text{ g}$$

$$K_{ps}(CuI) = [Cu^+] \cdot [I^-] = (1{,}025 \cdot 10^{-6})^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

El pH de la disolución *A* será neutro, ya que no hay no hay ni ácidos ni bases en disolución ⇒ pH = 7.

2. En la disolución *C*:

$$[NaHSO_4] = 30 \text{ g}/120 \text{ g/mol}/0{,}25 \text{ L} = 1\ M$$

El número de moles de bisulfato sódico es 0,25.

$$[H^+] = (10^0 \cdot 10^{-2} \cdot 1/1)^{1/2} = 0{,}1 \qquad pH = 1$$

En la disolución *D*, siendo *x* el número de gramos de sulfato sódico:

$$[Na_2SO_4] = x/142 \text{ g/mol}/0{,}75 \text{ L}$$

El número de moles de sulfato sódico es $x/142$.

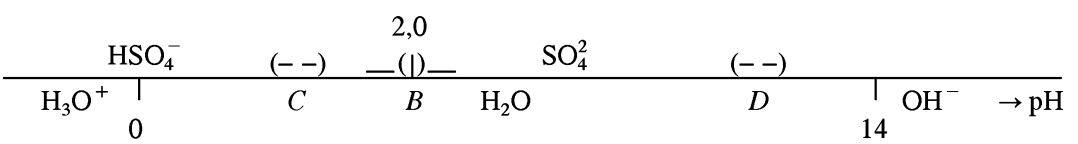
En la disolución *B*:

$$[H^+] = 10^{-2} \cdot (0{,}25/1)/(x/142/1) = 10^{-2{,}602}; \quad \text{por tanto,} \quad x = 142$$

Volviendo a la disolución *D*:

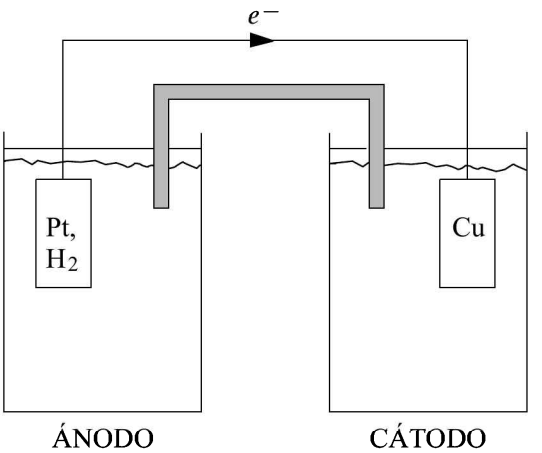
$$[H^+] = (10^{-2} \cdot 10^{-14} \cdot 1/(142/142/0{,}75))^{1/2} \qquad pH = 8{,}062$$

El diagrama de intervalos de predominio para las tres disoluciones es el siguiente:



© ITES-Paraninfo

b) **1.** Esquema de la pila:



Reacción anódica: $H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Reacción catódica: $Cu^+ + 1e^- \rightarrow Cu(s)$

Reacción global: $H_2(g) + 2Cu^+ \rightarrow 2Cu(s) + 2H^+$

2. A · h producidos hasta que desaparece el precipitado (0,25 moles de CuI(s)) serán:

$$C = 0{,}25 \cdot 96\,500/3600 = 6{,}7 \text{ A} \cdot \text{h}$$

$$\text{FEM} = E_c - E_a = 0{,}521 + 0{,}059 \cdot \log [Cu^+] - (-0{,}153) \qquad (1)$$

$[Cu^+]$ viene fijada por el K_{ps}. Cuando desaparece el precipitado, $[I^-] = 0{,}25\ M$. Por tanto:

$$K_{ps} = 1{,}1 \cdot 10^{-12} = 0{,}25 \cdot [Cu^+], \quad \text{de donde} \quad [Cu^+] = 4{,}41 \cdot 10^{-12}\ M$$

Sustituyendo en (1), se obtiene FEM = 0,004 V = 4 mV.

3. Desde que desaparece el precipitado hasta que se alcanza el equilibrio, habrá reaccionado una cantidad de Cu^+ que será la diferencia entre la concentración de Cu^+ antes calculada, y la concentración de Cu^+ en el equilibrio. En el equilibrio se cumple que:

$$E_c = E_a \Rightarrow 0{,}521 + 0{,}059 \cdot \log [Cu^+] = -0{,}153 \Rightarrow [Cu^+]_{eq} = 3{,}77 \cdot 10^{-12}\ M$$

$$C = (4{,}41 \cdot 10^{-12} - 3{,}77 \cdot 10^{-12}) \cdot 96\,500/3600 = 1{,}72 \cdot 10^{-11} \text{ A} \cdot \text{h}$$

4. En el equilibrio, se ha disuelto todo el precipitado inicial, por lo que $[I^-] = 0{,}25\ M$.

► 13.4. **a)** Se somete a electrólisis una disolución acuosa de $CuCl_2$ en medio neutro (pH = 7). Se pide:

1. Esquema de la celda, mostrando ánodo, cátodo, flujo de electrones e iones en la misma.

2. Ecuaciones correspondientes a las reacciones posibles en cátodo y ánodo.

3. Suponiendo que uno de los productos de la electrólisis fuese $Cl_2(g)$, ¿cuántos litros de cloro a 25 °C y 1 atm se obtendrían aplicando una corriente de 2,19 A durante una hora?

4. Basándose en los valores de los potenciales normales, indique qué oxidación y reducción son más favorables (o menos desfavorables) desde el punto de vista termodinámico y cuál será la reacción global de electrólisis. ¿Se modificará el pH después de la electrólisis? ¿Por qué?

b) Con los pares redox de los que se dispone, ¿se podría construir una pila cuya FEM fuese de 1,5 V en condiciones estándar (normales), aunque para ello hubiera que fijar el pH a valo-

© ITES-Paraninfo

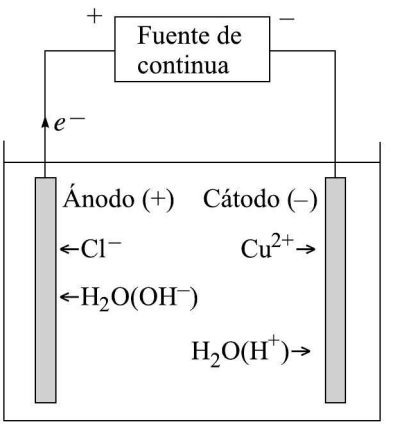
res distintos de cero? En caso afirmativo, indique algún ejemplo, calculando las condiciones de pH.

Datos: E^o: $Cl_2(g)/Cl^-$ = 1,36 V; $Cu^{2+}/Cu(s)$ = 0,34 V; $H^+/H_2(g)$ = 0,00 V.

$O_2(g)/H_2O$ = 1,23 V; F = 96 500 C

RESOLUCIÓN

a) 1.



2. Catodo: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Ánodo: $2Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ $\qquad$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ $\qquad$ $(2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-)$

$(4OH^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O + 4e^-)$

3. Número equivalentes = $2 \cdot (P \cdot V)/(R \cdot T) = 2{,}19 \cdot 3600/96\,500$; V = 0,998 L ($\approx$1 L).

4. Oxidación: $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ $\qquad$ La de menor E^o; E^o = 0,82 (pH = 7)

Reducción: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow \rightarrow Cu(s)$ $\qquad$ La de mayor E^o; E^o = 0,34

Reacción global: $2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 2Cu(s)$

Modificación de pH: Sí. Se producen protones, H^+, por lo que el pH bajará

b) Pares: $Cl_2(g)/Cl^-$ y $H^+/H_2(g)$

FEM = 1,5 = 1,36 − E^o_H(pH) = 1,36 − (−0,059 · pH) $\qquad$ pH = 2,37

► 13.5. a) Indique la notación de la pila cuyos semielementos están constituidos por sendas barras de cobre sumergidas una en una disolución 0,1 *M* y la otra en una 0,01 *M* de iones cúpricos. Señale claramente la polaridad de ambos semielementos y calcule la fuerza electromotriz de la pila.

b) Calcule el K_{ps} del CdS(s) a partir del valor de la FEM de la siguiente pila:

$Cd(s)/CdS(s)/S^{2-}(ac)$ (0,02 *M*) // ENH $\qquad$ FEM = 1,167 V (ENH: Electrodo Normal de Hidrógeno)

c) Calcule el pH de la solución que aparece en la notación de la siguiente pila, sabiendo que su fuerza electromotriz vale 0,918 V:

$Pt(s)/H_2(g)$ (P = 1 atm)/Solución A (pH = ?) // $Ag^+(ac)$ (1 *M*)/Ag(s)

© ITES-Paraninfo

d) Indique cuál de las siguientes reducciones tiene **menos** tendencia a darse desde el punto de vista termodinámico:

$$2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad (pH = 7)$$
$$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$$
$$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$$

e) Determine la masa de Cr depositada en el cátodo cuando se somete a electrólisis una solución que contiene $Cr^{3+}(ac)$, pasando una corriente de 223 mA durante 60 h.

Datos: p-at(Cr): 52 1 F: 96 500 C Potenciales en medio ácido E^o(V):

$Cu^{2+}(ac)/Cu(s)$ 0,34 ; $Ag^+(ac)/Ag(s)$ 0,80 ; $Cd^{2+}(ac)/Cd(s) = -0{,}40$ V

RESOLUCIÓN

a)

$$\ominus Cu(s)/Cu^{2+}(ac)\ (0{,}01\ M) \quad // \quad Cu^{2+}(ac)\ (0{,}1\ M)/Cu(s) \oplus$$

$$FEM = E_{cu}(cat) - E_{cu}(an) = (0{,}059/2)\cdot\log([Cu^{2+}]_{cat}/[Cu^{2+}]_{an}) =$$
$$= (0{,}059/2)\cdot\log(0{,}1/0{,}01) = 0{,}0295\ V$$

b) $FEM = E_H(cat) - E_{Cd}(an) = 0 - E_{Cd} \rightarrow E_{Cd} = -1{,}167\ V = E^o_{Cd} - (0{,}059/2)\cdot\log(1/[Cd^{2+}])$

$$[Cd^{2+}] = \exp\{(-1{,}167 + 0{,}40)\cdot(2/0{,}059)\} = 10^{-26} \rightarrow K_{ps} = [S^{2-}]\cdot[Cd^{2+}] = 2\cdot 10^{-28}$$

c) $FEM = E_{Ag}(cat) - E_H(an) = 0{,}80 - E_H = 0{,}918 \rightarrow E_H = -0{,}118\ V = -0{,}059\cdot pH \rightarrow pH = 2$

d)

$2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)\ (pH = 7)$	$E^o(pH = 7) = E^o(pH = 0) - 0{,}059\cdot(h/m)\cdot pH = -0{,}413$ V
$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$	$E^o = 0{,}80$ V
$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	$E^o = -0{,}40$ V

$\Delta G^o_{Red} = -m\cdot E^o\cdot F \rightarrow$ El par redox que tenga menor E^o tendrá menos tendencia a reducirse (ΔG^o_{Red} mayor). A pH 7 dicho par es 2 $H^+(ac)/H_2(g)$ ($\Delta G^o_{Red} = -2\cdot(-0{,}413)\cdot 96\,500 = +79\,709$ J).

e)

$$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$$

$$\text{masa Cr} = (I\cdot t/F)\cdot\text{p-eq} = (0{,}223\cdot 60\cdot 3600/96\,500)\cdot(52/3) = 8{,}65\ g$$

► 13.6. Se dispone de una pila galvánica constituida por un electrodo de 100 g de plata sumergido en una disolución *A*, y un electrodo de platino rodeado de gas hidrógeno, a la presión constante de 1 atm, sumergido en una disolución *B*.

La disolución *A* se ha formado con 0,1 moles de NaCl en 1 L de agua, al que se le han añadido 5 g de $AgNO_3$.

La disolución *B* se ha obtenido mezclando 0,5 L de una disolución 0,12 *M* de $CaSO_3$ y 0,5 L de de CH_3—COOH 0,1 *M*. Calcule:

a) A circuito abierto:

1. Cuando se alcance el equilibrio en la disolución *A*:
   — Especies que precipitan.
   — Concentración (mol/L) de Ag^+ y Cl^-.
2. Potencial electroquímico del electrodo de plata en la disolución *A*.

© ITES-Paraninfo

3. pH de la disolución *B*.
4. Potencial electroquímico del electrodo de hidrógeno en la disolución *B*.

b) A circuito cerrado, con la colocación de un puente salino de KNO_3:

5. Dibuje el esquema de la pila, indicando ánodo, cátodo, reacciones anódica y catódica y sentido de circulación de los electrones.
6. Fuerza electromotriz de la pila en el instante inicial de funcionamiento.
7. Calcule el pH de la disolución *B* y la concentración de Ag^+ en la disolución *A* cuando la pila haya producido 0,402 amperios · hora.

Datos: $K_{ps}(AgCl) = 2 \cdot 10^{-10}$ $E^o(Ag^+/Ag) = 0{,}8$ V 1F = 96 500 C/mol e^-

$pK(H_2SO_3/HSO_3^-) = 1{,}91$ $pK(HSO_3^-/SO_3^=) = 7{,}18$

$pK(CH_3—COOH/CH_3—COO^-) = 4{,}74$

RESOLUCIÓN

a) 1. $[Cl^-]_0 = [Na^+]_0 = 0{,}1$ mol/L $[NO_3^-]_0 = [Ag^+]_0 = 5/170 = 0{,}029$ mol/L

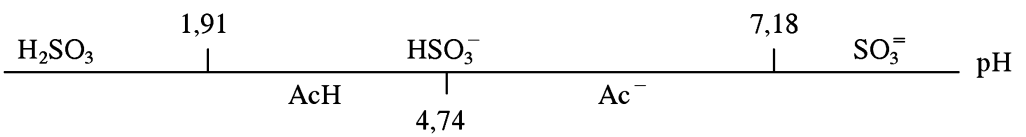
Puesto que el producto $[Cl^-]_0 \cdot [Ag^+]_0 > K_{ps}(ClAg)$, se producirá precipitación de la sal:

	$Cl^-(ac)$	+ $Ag^+(ac)$	→ $ClAg(s)$	En el equilibrio se cumple:
In	0,1	0,029	0	$K_{ps}(ClAg) = 2 \cdot 10^{-10} = [Cl^-] \cdot [Ag^+] =$ $= (0{,}1 - x) \cdot (0{,}029 - x)$
R	x	x	x	$x \approx 0{,}029$ $[Cl^-] = 0{,}1 - 0{,}029 = 0{,}071$
Eq	$0{,}1 - x$	$0{,}029 - x$	x	$[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-10}/0{,}071 = 2{,}82 \cdot 10^{-9}$

2.

$$E_{Ag} = E^o_{Ag} - 0{,}059 \cdot \log \frac{1}{[Ag^+]} = 0{,}8 - 0{,}059 \cdot \log \frac{1}{2{,}82 \cdot 10^{-9}} = 0{,}295 \text{ V}$$

3. Si se representa el diagrama de intervalos de predominio en función del pH se observa que no hay una zona común en la que puedan coexistir todas las especies, por lo que se produce la reacción:



	AcH	+ $SO_3^=$	→ Ac^-	+ HSO_3^-
In	0,05	0,06	0	0
R	0,05	0,05	—	—
Eq	~0	0,01	0,05	0,05

$[SO_3^=]_0 = 0{,}12 \cdot 0{,}5/1 = 0{,}06$ mol/L
$[AcH]_0 = 0{,}1 \cdot 0{,}5/1 = 0{,}05$ mol/L

En el equilibrio:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^=]} = 10^{-7{,}18} \cdot \frac{0{,}005}{0{,}006} = 3{,}3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Luego pH = 6,48.

© ITES-Paraninfo

4. $$E_{H_2} = E^{o}_{H_2} - 0{,}059 \cdot \log \frac{1}{[H^+]} = 0 - 0{,}059 \cdot \log \frac{1}{3{,}3 \cdot 10^{-7}} = -0{,}382 \text{ V}$$

b) **1.** Cátodo: electrodo de Ag. Reacción catódica: $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$

Ánodo: electrodo de H_2. Reacción anódica: $1/2\ H_2 \rightarrow H^+ + 1e^-$

2. FEM $= E_C - E_A = 0{,}295 - (-0{,}382) = 0{,}667$ V

3. Cuando se hayan consumido 0,402 A · h habrán circulado por la pila:

$$0{,}402 \cdot 3600/96\,500 = 0{,}015 \text{ moles de } e^-$$

Es decir, según la estequiometría de las semirreacciones, se habrán consumido 0,015 moles de Ag^+ en el cátodo y se habrán producido 0,015 moles de H^+ en el ánodo. Para ello, en el cátodo se tiene que haber redisuelto parte del AgCl para seguir manteniendo el equilibrio:

	$AgCl(s) \rightarrow$	$Cl^-(ac)$ +	$Ag^+(ac)$	
In	0,029	0,071	~0	$K_{ps}(AgCl) = 2 \cdot 10^{-10} = [Cl^-] \cdot [Ag^+] = 0{,}014 \cdot [Ag^+]$
R	0,015	—	−0,015	
Eq	0,014	0,086	~0	Por tanto $[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-10}/0{,}086 = 2{,}33 \cdot 10^{-9}\ M$

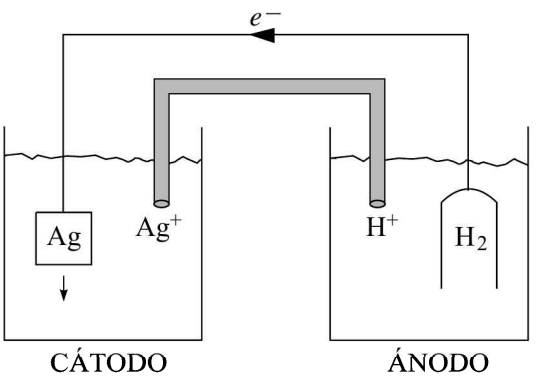
En el ánodo los H^+ liberados por la pila no pueden coexistir como especie mayoritaria con las ya existentes, según el diagrama de intervalos de predominio. Por tanto, se producirá la reacción entre los H^+ y los iones $SO_3^=$, agotándose este último.

Posteriormente los H^+ restantes reaccionarán con el Ac^- según:

	H^+ +	$SO_3^=$ →	HSO_3^-	Ac^- +	H^+ →	HAc
In	0,015	0,01	0,05	0,05	0,005	0
R	0,01	0,01	—	0,005	0,005	—
Eq	0,005	~0	0,015	0,045	~0	0,005

$$[H^+] = K_a(HAc/Ac^-) \cdot \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = 10^{-4{,}74} \cdot \frac{0{,}005}{0{,}045} = 2{,}022 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De donde pH = 5,69



© ITES-Paraninfo

▶ 13.7. Se dispone de la siguiente pila: un electrodo de platino rodeado de gas hidrógeno a la presión **constante** de 1 atm sumergido en 0,5 L de disolución 1 *M* de ácido clorhídrico, conectado por un hilo de cobre a un electrodo de 2,7 g de aluminio sólido sumergido en 1 L de disolución 0,1 *M* de nitrato alumínico. Ambas disoluciones están conectadas por un puente salino. Se pide:

a) A circuito abierto: calcule el potencial de ambos electrodos indicando cuál es el ánodo y cuál el cátodo, así como la diferencia de potencial.

b) A circuito cerrado: reacciones anódica, catódica y global. Expresión y cálculo de la constante de equilibrio de la reacción global.

c) Calcule la capacidad de la pila en A · h.

d) Cuando la pila se agote, ¿cuál será el pH de la disolución donde se encuentra el electrodo de platino? ¿Y la concentración de Al^{3+}?

Datos: $E^{o}(Al^{3+}/Al(s)) = -1{,}662$ V p-at(Al) = 27

RESOLUCIÓN

a) $E_{Al} = -1{,}662 + 0{,}059/3 \cdot \log 0{,}1 = -1{,}682$ $E_{Pt} = -0{,}059 \cdot pH = -0{,}059 \cdot 0 = 0$ V

Al = ánodo Pt = cátodo FEM = 0 − (−1,682) = 1,682 V

b) Cátodo ⇒ $H^{+}(ac) + 1e^{-} \rightleftarrows 1/2H_2(g)$ Ánodo ⇒ $Al(s) \rightleftarrows Al^{3+}(ac) + 3e^{-}$

Global ⇒ $3H^{+}(ac) + Al(s) \rightleftarrows 3/2H_2(g) + Al^{3+}(ac)$ ⇒

⇒ $K_{global} = P_{H_2}^{3/2} \cdot [Al^{3+}(ac)]/[H^{+}]^{3}$ $\log K_{global} = 3 \cdot 1 \cdot (0 + 1{,}662)/0{,}059 = 84{,}51$ ⇒

⇒ $K_{global} = 10^{84{,}51} = 3{,}23 \cdot 10^{84}$

c) $3H^{+}(ac) + Al(s) \rightleftarrows 3/2H_2(g) + Al^{3+}(ac)$ mol $(H^{+}) = 1 \cdot 0{,}5 = 0{,}5$ mol (Al(s)) = 2,7/27 = 0,1

0,5 mol	0,1 mol	1 atm (cte.)	0,1
0,3	0,1	1 atm (cte.)	0,1
0,2	→0	1 atm (cte.)	0,2 ⇒ Capacidad = 0,1 · 3 · 96 500/3600 = 8,04 A · h

d) $[Al^{3+}] = 0{,}2\ M$ pH = −log (0,2/0,5) = 0,398

PROBLEMAS PROPUESTOS

▶ 13.1. **a)** Calcule el potencial del electrodo $Ag^{+}/Ag(s)$ para las siguientes concentraciones del ion plata: 1,0; 0,1; 0,01 y 0,001 mol/L.

b) Calcule el potencial del electrodo anterior en una solución saturada de yoduro de plata.

c) Calcule el potencial del electrodo Ag(s)/AgI(s), I^{-} 1 *M*.

Datos: $E^{o}(Ag^{+}/Ag) = 0{,}799$ V $K_{ps}(AgI) = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$.

▶ 13.2. Un semielemento de una pila está compuesto por 250 mL de solución que contiene Fe^{3+} (1 *M*) y Fe^{2+} (2 *M*); el otro es 1 litro de disolución de Cr^{3+} (1,5 *M*) y Cr^{2+} (0,5 *M*). Determine:

a) FEM al conectar ambos semielementos.

© ITES-Paraninfo

b) Constante de equilibrio de la reacción.

c) Concentraciones en el equilibrio.

Datos: $E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V $\quad E^{o}(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -\ 0{,}41$ V.

▶ 13.3. 0,225 g de un ácido débil HA se disuelven en agua hasta 250 mL; con esta disolución y un electrodo de Pt en $H_2(g)$ a 1 atm se forma un semielemento. El otro se forma con un alambre de Cu introducido en una solución 0,1 *M* de $CuSO_4$.

a) Escriba la notación de la pila e indique cuáles son los polos + y −.

b) Escriba las reacciones que se producen (anódica, catódica y global).

c) FEM de la pila.

d) Calcule la *K* (global) de la reacción redox correspondiente.

Datos: PM HA = 90 $\quad K_a(HA/A^-) = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\quad E^{o}(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}337$ V.

▶ 13.4. Se tiene un electrodo de Pt introducido en una solución 0,1 *M* de Sn^{2+} y otro de Pt en una solución 0,2 *M* de Fe^{3+}. Si se forma una pila, y el volumen de las dos soluciones es de 1 litro, calcule:

a) Concentraciones de iones después que haya pasado 0,01 Faraday.

b) FEM de la pila en ese instante.

Datos: $E^{o}(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}15$ V $\quad E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V.

▶ 13.5. Una celda Daniell simple se carga inicialmente con soluciones 0,1 *M* de $CuSO_4$ y $ZnSO_4$. La FEM de la celda se mide a 25 °C y se encuentra que su valor es 1,10 V. Suponiendo que las soluciones de electrolitos sean ideales, determine:

a) La FEM de la celda a 25 °C cuando ésta se ha descargado hasta el punto en que un 90% del Cu^{2+} se ha depositado sobre el cátodo.

b) Las concentraciones de Zn^{2+} y Cu^{2+} cuando la celda se ha descargado hasta que la tensión de la celda es 0,0 V (a 25 °C).

c) La capacidad de la pila en amperios · hora si cada semicelda contiene 1 L de solución.

Datos: $E^{o}(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}337$ V $\quad E^{o}(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}763$ V.

▶ 13.6. En una pila «seca» se producen las siguientes reacciones de electrodo:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^- \qquad 2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e^- \rightleftarrows Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Una determinada pila seca contiene 11,74 g de MnO_2 y 17,6 g de NH_4Cl, más el agua suficiente para permitir que funcione adecuadamente. El envase de cinc pesa 150 g. Calcule la capacidad de esta batería en amperios · hora.

▶ 13.7. Se tiene la siguiente celda:

$$Tl(s)/Tl^{+}(5\ M) \quad // \quad Fe^{2+}\ (1\ M),\ Fe^{3+}\ (10\ M)/Pt$$

La parte sumergida del electrodo de talio pesa 100 g y el volumen de solución con iones Fe^{2+} y Fe^{3+} es de 100 mL. Indique:

© ITES-Paraninfo

a) De qué electrodo salen los electrones al circuito exterior.

b) FEM de la pila.

c) Capacidad de la pila en A · h.

Datos: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V $\quad E^o(Tl^+/Tl) = -0{,}3363$ V.

▶ 13.8. Se tiene la siguiente pila:

$$Pt(H_2;\ P = 1\ atm)/H^+(1\ M)\ \ //\ \ Ag^+,\ AgCl(s)/Ag$$

en la que se ha medido una FEM de 0,506 V. El volumen de solución de AgCl es 1 L. El electrodo normal de H_2 permanece invariable.

a) Calcule el producto de solubilidad del AgCl.

b) Dibuje un esquema de la pila.

c) Si inicialmente existían 50 g de precipitado, calcule los A · h producidos y la FEM en el momento en que desaparece dicho precipitado.

d) Calcule los A · h disponibles desde que desaparece el precipitado hasta que se alcanza el equilibrio.

Datos: $E^o(Ag^+/Ag) = 0{,}799$ V $\quad$ p-at(Cl) = 35,5; $\quad$ p-at(Ag) = 107,9.

▶ 13.9. Se dispone de una celda galvánica constituida por $Ag(s)/AgNO_3(1\ M)$ y $Cd(s)/CdCl_2(1\ M)$ y un puente salino de $KNO_3(ac)$. Se pide:

a) Indique cátodo, ánodo y sentido de circulación de e^- en el circuito externo.

b) FEM de la pila.

c) Capacidad (A · h) de la pila en el supuesto de que cada semielemento contiene 1 L de solución y la cantidad de electrodo sumergido es de 100 g en ambos casos.

d) Si entre bornes de la pila se coloca una resistencia de 1,2 mΩ, determine las concentraciones de Ag^+ y Cd^{2+} al cabo de 1 minuto en el supuesto de que durante ese tiempo la variación de la FEM sea despreciable. Con dichas concentraciones calcule la FEM.

Datos: $E^o(Ag^+/Ag) = 0{,}799$ V $\quad E^o(Cd^{2+}/Cd) = -0{,}400$ V.

▶ 13.10. El cloro necesario en un pueblo costero para depurar agua se obtiene a partir de agua de mar concentrada, por electrólisis. ¿Cuánto se tarda en producir 1 kg de cloro con una corriente de 30 A si el rendimiento de ésta es del 95%? Escriba las semirreacciones que tienen lugar, así como la global.

Datos: $E^o(O_2/H_2O) = 1{,}229$ V $\quad E^o(Cl_2/Cl^-) = 1{,}360$ V $\quad E^o(Na^+/Na) = -2{,}74$ V

$E^o(H_2O/H_2) = -0{,}826$ V.

▶ 13.11. Una corriente eléctrica de intensidad igual a 0,252 A pasa a través de una disolución de yoduro potásico durante 45′ 33″. En el ánodo se liberan 0,906 g de yodo. Calcule el peso equivalente de este elemento (F = 96 500 C).

© ITES-Paraninfo

▶ 13.12. Se tiene la pila $Pt(H_2, P = 1\ atm)/H^+(1\ M)\ //\ Ag^+, AgCl(s)/Ag$. El volumen de la solución catódica es de 1 L y el electrodo de H_2 permanece invariable. Si en el instante inicial se añade en el cátodo el AgCl necesario para que la capacidad de la pila sea de 10 A · h, determine:

a) Cantidad de AgCl añadido.

b) FEM en el estado inicial.

c) FEM después de haberse consumido 9 A · h.

d) FEM en el momento en que la solución catódica deja de estar saturada.

e) Concentración de Ag^+ cuando se alcanza el equilibrio.

Datos: $E^o(Ag^+/Ag) = 0{,}799$ V $\quad K_{ps}(AgCl) = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$ $\quad$ p-at(Ag) = 108 $\quad$ p-at(Cl) = 35,5.

▶ 13.13. Considere una pila con electrodos de Cu y Pb, cada una en contacto con soluciones saturadas, y con exceso de precipitado, de $Cu(IO_3)_2$ y $Pb(IO_3)_2$, respectivamente. Se pide:

a) Dibuje un esquema de la pila, indicando ánodo y cátodo de la misma.

b) FEM en el instante inicial.

c) Capacidad de la pila en A · h, si inicialmente se añadieron en su correspondiente semicelda 100 g de $Cu(IO_3)_2$ y 100 g de $Pb(IO_3)_2$, y la parte sumergida de ambos electrodos pesa 50 g.

Datos: $K_{ps}Cu(IO_3)_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ $\quad K_{ps}Pb(IO_3)_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-13}$

$E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}340$ V $\quad E^o(Pb^{2+}/Pb) = -0{,}126$ V.

▶ 13.14. Se tiene a 25 °C una pila con electrodos de Cu y Zn, cada uno en contacto con una solución de sus propios iones de concentración 1 *M* (los iones de cobre en estado cúprico). Se pide:

a) Dibuje un esquema de la pila, indicando ánodo, cátodo y sentido de circulación de los electrones en el circuito externo.

b) FEM de la pila a 25 °C en el instante inicial.

c) FEM de la pila cuando se ha descargado hasta tal punto que la concentración de una de las soluciones ha disminuido hasta 0,15 *M*.

d) Calcule ΔG^o para la reacción total de la pila así como el valor de la constante de equilibrio.

e) Capacidad de la pila en A · h, si cada semicelda contiene 100 mL de solución y la parte sumergida de ambos electrodos pesa 20 g.

Datos: $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}337$ V $\quad E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}763$ V

F = 23 061 cal/V · mol $\quad$ R = 1,987 cal/K · mol.

▶ 13.15. Se tiene un litro de una disolución *A* que es 0,1 *M* en cromato sódico y 0,2 *M* en sulfato sódico. Si se le va añadiendo lentamente nitrato de plata (s), se pide:

a) ¿Qué compuesto precipita en primer lugar?

b) Concentración de las especies iónicas cuando empieza a precipitar el primer compuesto.

Si se sigue añadiendo nitrato de plata **justo** hasta que empieza a precipitar el segundo compuesto, obteniéndose así una disolución *B*, calcule:

© ITES-Paraninfo

c) Concentración molar de todas las especies iónicas en disolución cuando empieza a precipitar el segundo compuesto.

d) Gramos de nitrato de plata añadidos.

Por otra parte, se tiene una disolución *C* que es 0,1 *M* en ácido clorhídrico y 100 ml de una disolución *D* que es 0,2 *M* en floruro sódico. A esta disolución *D* se le agrega el volumen necesario de disolución *C* para alcanzar el punto de equivalencia, obteniéndose así una disolución *E*. Se pide:

e) Señale sobre una escala de pH cuáles son las especies predominantes en el equilibrio y el intervalo de pH aproximado.

f) Determine el pH de las disoluciones *C*, *D* y *E* y el volumen añadido de la disolución *C*.

A continuación se introduce un electrodo de 100 g de plata en la disolución *B* y un electrodo de platino rodeado de gas hidrógeno a la presión constante de 1 atmósfera en la disolución *E*, se conectan ambos y se cierra adecuadamente el circuito con un puente salino. Calcule:

g) Potencial de ambos electrodos y diferencia de potencial (FEM) de la pila así formada.

h) Reacciones anódica y catódica de la pila, indicando cuál es el ánodo y cuál el cátodo.

i) Capacidad de la pila en amperios · hora.

Datos: $pK_a(HF) = 3{,}17$ $K_{ps}(Ag_2CrO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$ $K_{ps}(Ag_2SO_4) = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$
$E^0(Ag^+/Ag) = 0{,}799$ V 1 Faraday = 96 500 C.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

RESOLUCIÓN 13.1

a) 0,799 V; 0,740 V; 0,681 V; 0,622 V **b)** 0,325 V **c)** −0,1492 V

RESOLUCIÓN 13.2

a) 1,134 V **b)** 10^{20}

c) $[Fe^{2+}] = 3\ M$; $[Fe^{3+}] = 2{,}1 \cdot 10^{-19}\ M$; $[Cr^{2+}] = 0{,}25\ M$; $[Cr^{3+}] = 1{,}75\ M$

RESOLUCIÓN 13.3

a) $(-)Pt(H_2, P = 1\ atm)/H^+$, HA $10^{-2}\ M$ // Cu^{2+}, $CuSO_4$ 0,1 *M*/Cu (+)

b) $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$ $H_2 \rightleftarrows 2\ H^+ + 2e^-$

c) 0,532 V **d)** $2{,}65 \cdot 10^{11}$

RESOLUCIÓN 13.4

a) $[Fe^{2+}] = 0{,}01\ M$; $[Fe^{3+}] = 0{,}19\ M$; $[Sn^{4+}] = 0{,}005\ M$; $[Sn^{2+}] = 0{,}095\ M$ **b)** 0,7335 V

RESOLUCIÓN 13.5

a) 1,062 V **b)** $[Zn^{2+}] = 0{,}2\ M$; $[Cu^{2+}] = 10^{-38}\ M$ **c)** 5,36 A · h

RESOLUCIÓN 13.6

3,62 A · h

© ITES-Paraninfo

RESOLUCIÓN 13.7

a) Tl **b)** 1,124 V **c)** 13,1 A · h

RESOLUCIÓN 13.8

a) $K_{ps} = 1{,}17 \cdot 10^{-10}$

b)

c) 9,35 A · h; 0,24 V

d) $9 \cdot 10^{-9}$ A · h

RESOLUCIÓN 13.9

a) Ag: cátodo Cd: ánodo Los electrones circulan desde el Cd a la Ag

b) 1,199 V **c)** 26,8 A · h **d)** $[Ag^+] = 0{,}38\ M$; $[Cd^{2+}] = 1{,}31\ M$; 1,168 V

RESOLUCIÓN 13.10

a) 26,53 h

b) $2H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$ y $2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$

Reacción global: $2H_2O + 2NaCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2 + 2NaOH$

RESOLUCIÓN 13.11

p-eq = 126,94

RESOLUCIÓN 13.12

a) 53,53 g **b)** 0,506 V **c)** 0,241 V **d)** 0,239 V **e)** $2{,}87 \cdot 10^{-14}$

RESOLUCIÓN 13.13

a) Cátodo: Cu Ánodo: Pb **b)** 0,521 V **c)** 12,95 A · h

RESOLUCIÓN 13.14

a) Cátodo: Cu Ánodo: Zn **d)** $K = 10^{37}$; $\Delta G^o = -50\,800$ cal

b) 1,10 V **e)** 5,36 A · h

c) 1,07 V

RESOLUCIÓN 13.15

a) Ag_2CrO_4

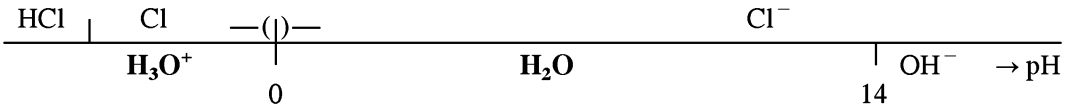
b) $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-6}\ M$ $[CrO_4^{2-}] = 0{,}1\ M$ $[SO_4^{2-}] = 0{,}2\ M$ $[Na^+] = 0{,}6\ M$
$[NO_3^-] = 5 \cdot 10^{-6}\ M$

c) $[Ag^+] = 8{,}66 \cdot 10^{-3}\ M$ $[CrO_4^{2-}] = 3{,}33 \cdot 10^{-8}\ M$ $[SO_4^{2-}] = 0{,}2\ M$
$[Na^+] = 0{,}6\ M$ $[NO_3^-] = 0{,}20866\ M$

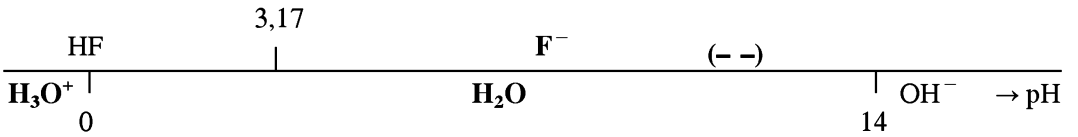
d) 35,472 g

© ITES-Paraninfo

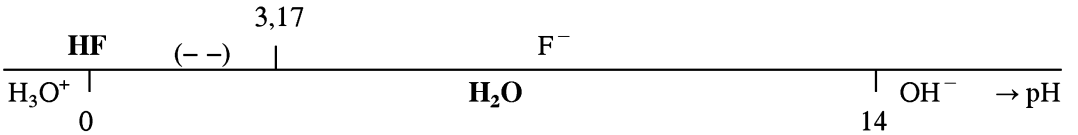
e) Disolución *C*:



Disolución *D*:



Disolución *E*:



f) $pH_C = 1$ $pH_D = 8{,}23$ $pH_E = 2{,}17$ volumen: 200 mL

g) $E_{Ag} = 0{,}677$ V $E_{hidrógeno} = -0{,}128$ V FEM = 0,805 V

h) Ánodo = Platino Reacción anódica: $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+ + 2e^-$

Cátodo = Plata Reacción catódica: $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag(s)$

i) 5,593 A · h

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE 1

En este capítulo...

A.1.1. Introducción
A.1.2. Potencial Aceptor e intervalos de predominio
A.1.3. Estrategia para la resolución de problemas
Resumen

Tratamiento unificado y simplificado de las reacciones iónicas acuosas

A.1.1. INTRODUCCIÓN

En este apéndice se describe un estudio sistemático simplificado de las reacciones acuosas iónicas —ácido-base, redox, precipitación y complejación— consideradas como reacciones de intercambio de partículas. La mayoría de los cursos de Química General suelen presentar dichas reacciones de forma separada, aunque su estudio conjunto tiene un interés pedagógico, ya que aporta coherencia y sistematización y proporciona una visión global de todas las reacciones iónicas.

El método puede aplicarse a la resolución de problemas de equilibrio ácido-base, redox y de los otros equilibrios iónicos. Este enfoque creemos que tiene un interés pedagógico para estudiantes que se enfrentan a un curso introductorio de Química en la Universidad, sin que ello impida que, en otros cursos avanzados más especializados, se pueda profundizar en la resolución de estos problemas.

Como principal herramienta unificadora, el tratamiento define el término de Potencial Aceptor (*PA*) de partículas de un par donador/aceptor conjugado. El *PA* mide la tendencia a aceptar partículas en un par conjugado, caracteriza a cada par, y sirve para establecer comparaciones entre pares. El tratamiento propone así mismo un método gráfico y una estrategia para la resolución de los problemas de equilibrio, empleando diagramas de intervalos de predominio.

A.1.2. POTENCIAL ACEPTOR E INTERVALOS DE PREDOMINIO

El tratamiento general aplicado a las reacciones iónicas acuosas considera a dichas reacciones como reacciones de intercambio de partículas X, entre pares o parejas conjugadas donador/aceptor. Cada par (por ejemplo, MX_m/M) se caracteriza por el valor de una constante de equilibrio, tal como:

$$MX_m \rightleftarrows M + mX \qquad K = \frac{[M][X]^m}{[MX_m]} \qquad [1]$$

que permite establecer comparaciones entre pares. Las reacciones iónicas (sobre todo ácido-base y redox, pero también las de precipitación y complejación) pueden ser interpretadas como el resultado de una transferencia de distintas partículas (protones, electrones u otras especies neutras o con carga eléctrica) entre un donador, MX_m, y un aceptor, N, de otro par (NX_n/N), resultando:

$$MX_m \rightleftarrows M + mX$$

$$N + nX \rightleftarrows NX_n$$

$$nMX_m + mN \rightleftarrows nM + mNX_n \qquad [2]$$

para el caso de que los coeficientes estequiométricos *m* y *n*, que indican el número de partículas intercambiadas en cada par, no se puedan simplificar. En algunos casos los coeficientes coinciden con la unidad, pero en otros, pueden ser diferentes:

$$Al(s) \rightleftarrows Al^{3+} + 3e^-$$

$$Ag_2S(s) \rightleftarrows S^{2-} + 2Ag^+$$

$$HCN \rightleftarrows CN^- + H^+$$

Para establecer una pauta común válida para cualquiera de los equilibrios iónicos se define el *Potencial Aceptor* de un par, *PA*, que mide la capacidad del aceptor del par para aceptar partículas. Así, para el par MX_m/M [1] se tiene:

$$PA = -\log K^{1/m} = \frac{1}{m}\,pK \qquad [3]$$

© ITES-Paraninfo

de lo que se deduce que cuanto mayor sea el valor del *PA* de un par, tanto más fuerte será su aceptor. Por el contrario, un par con un bajo valor de *PA* estará constituido por un aceptor muy débil y un donador muy fuerte. Además, la extensión de la reacción global de intercambio [2] puede expresarse en función de la diferencia de *PA*:

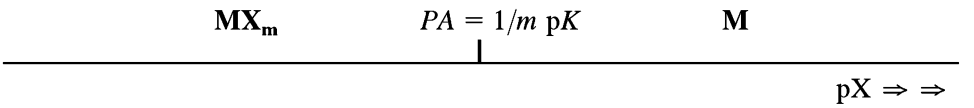
$$\log K \propto PA_{\text{aceptor}} - PA_{\text{donador}} \qquad [4]$$

o más exactamente

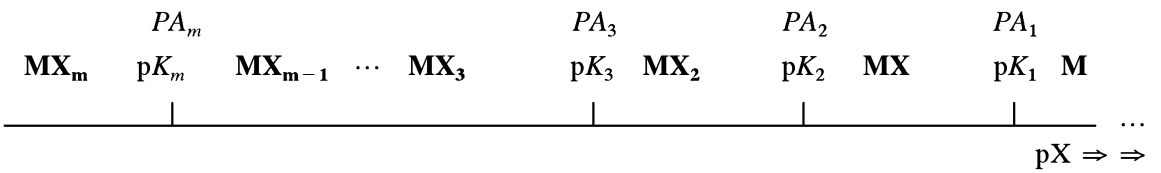
$$K = 10^{(PA_N - PA_M)\cdot m \cdot n} \qquad [5]$$

siendo K la constante de equilibrio de la reacción global. Cuanto más grande sea esa diferencia, tanto más desplazado estará el equilibrio hacia un lado o hacia el otro.

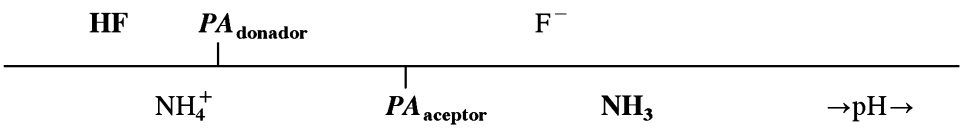
El Potencial Aceptor resulta ser también una herramienta interesante cuando se consideran los equilibrios de intercambio de partículas en forma gráfica, ya que el *PA* es también el valor del *pX* ($-\log[X]$) que separa los intervalos o zonas de predominio de las formas donadora y aceptora de un par que intercambia partículas X [1]:



Si existe una familia de especies sucesivas, es necesario establecer los intervalos de predominio de todas las especies (estables) de la familia. Así, cuando M pueda formar varias especies MX_i con X, donde *i* pueda adoptar valores desde 1 hasta m, tendremos el diagrama de intervalos siguiente[2]:

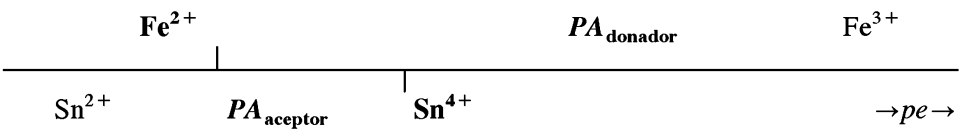


El método propone una estimación gráfica simplificada del equilibrio. Así, para un sistema que originalmente contenga las especies HF y NH_3, el diagrama será:



y, tras su mera observación, se puede deducir las especies que pueden coexistir y la dirección y extensión de las reacciones que pueden darse. Si las especies no tienen un intervalo de predominio común (por ejemplo, HF y NH_3), no podrán coexistir como especies predominantes de forma simultánea y se producirá un intercambio de partículas hasta que se formen especies con un intervalo común y se alcance el equilibrio.

Por el contrario, el siguiente diagrama redox muestra que la coexistencia simultánea de Sn^{4+} y Fe^{2+} es posible, porque ambas especies tienen una zona común de predominio (entre ambos *PA*):



[1] Aunque esta interpretación sólo es estrictamente válida para especies mononucleares en solución, el concepto de zona de predominio puede ampliarse a otras especies (polinucleares, sólidos o líquidos puros) con ligeras modificaciones.

[2] Los p*K* (o *PA*) sucesivos se ordenan al revés en el equilibrio ácido-base.

© ITES-Paraninfo

El tratamiento proporciona una «visión rápida» de lo que ocurre en solución, mediante el empleo de los diagramas de intervalos, y simplifica el cálculo de las concentraciones, sin tener que recurrir a distintas fórmulas para cada uno de los casos que se presentan, como muchas veces se hace en algunos cursos introductorios.

Aunque hoy resulta fácil encontrar paquetes de software que proporcionan una resolución exacta de problemas complejos e incluso métodos gráficos que dan muy buenas aproximaciones al pX de equilibrio (pX_{eq}), el método propuesto tiene la virtud de la sencillez y, junto con una rápida estimación del pX de equilibrio, permite interpretar las reacciones que tienen lugar y la naturaleza del equilibrio final, en el cual se pueden calcular las concentraciones de las especies mayoritarias por simple estequiometría.

Con muy poco desarrollo matemático, siempre de forma aproximada, los resultados pueden cuantificarse y obtenerse un valor para el pX_{eq} usando sólo dos expresiones, como se indica más abajo.

A.1.3. Estrategia para la resolución de problemas

1. Hay que establecer siempre una reacción de intercambio de partículas entre el donador más fuerte (el de menor *PA*) y el aceptor más fuerte (el de mayor *PA*) de todos los presentes, ya que dicha reacción será la más favorecida termodinámicamente (la que tiene una mayor constante de equilibrio) de todas las posibles reacciones[3]. Las transformaciones consideradas son reacciones de intercambio de partículas entre el donador de un par y el aceptor del mismo o de otro par que, tras el intercambio, se convierten en sus respectivos conjugados. En algunos casos, el agua puede ser el donador o aceptor más fuerte, en cuyo caso debe tratarse como cualquier otro par donador/aceptor.

2. En el tratamiento propuesto, las reacciones de intercambio responden sólo a uno de estos dos tipos:

a) Una reacción casi completa (con una constante de equilibrio muy alta), lo que ocurre cuando los reactivos (donador y aceptor) no tienen una zona común de predominio.

b) Una reacción prácticamente inexistente (con una constante de equilibrio muy pequeña), si los reactivos son simultáneamente las especies predominantes de sus respectivos pares en un intervalo común de pX.

Aunque se trata de una simplificación, un gran número de casos reales encaja bien en la clasificación anterior.

3. Cuando en solución existan varios donadores y aceptores de un mismo tipo de partículas que no tengan intervalos comunes de predominio se podrán dar diferentes reacciones de intercambio. En este caso las reacciones deben considerarse de forma sucesiva, empezando por los donadores y aceptores más fuertes, que serán los que tengan sus zonas de predominio más separadas entre sí. Tras la primera reacción (una reacción completa) se obtendrá una solución equivalente a la original, y ahora se repetirá el proceso hasta que el sistema alcance el equilibrio final. Todas las soluciones equivalentes constituyen problemas de equilibrio similares, que se resuelven de la misma manera.

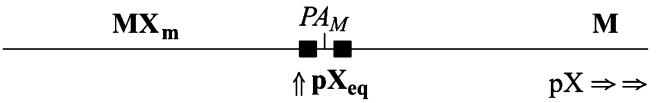
4. Cuando todas las reacciones de intercambio se hayan completado y el sistema haya alcanzado el equilibrio final, todas las especies mayoritarias de cada uno de los pares existentes deberán coexistir en una zona de pX común. En ese momento, el equilibrio que determina el pX será también el que implica al donador y al aceptor más fuertes de todos los mayoritarios.

[3] Este tratamiento no es válido cuando los reactivos son unas especies concentradas y otras mucho más diluidas. Para usar este tratamiento las concentraciones de los reactivos deben ser similares.

© ITES-Paraninfo

Esto implica sólo una de estas dos posibilidades (y sólo dos expresiones para el cálculo de $[X]_{eq}$ o pX_{eq}):

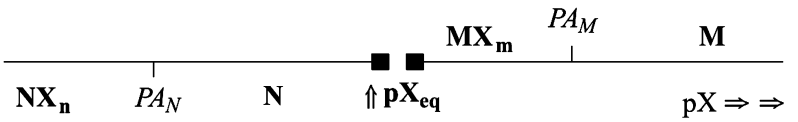
a) **El pX_{eq} está alrededor de un *PA*.** El donador y el aceptor más fuertes pertenecen al mismo par (pareja conjugada donador/aceptor: solución tampón): MX_m y M. La «reacción» se refiere simplemente al equilibrio entre ambos: el pX_{eq} será aproximadamente coincidente con el PA_M



y $[X]_{eq}$ se podrá obtener a partir de la expresión de la constante de equilibrio del par:

$$[X]_{eq} = \sqrt[m]{K_M \frac{[MX_m]}{[M]}} = \sqrt[m]{K^M \frac{[\text{Donador}]}{[\text{Aceptor}]}} \qquad [6]$$

b) **El pX_{eq} está entre dos *PA*.** El donador y aceptor más fuertes pertenecen a pares distintos: MX_m y N. Como se trata de especies que tienen una zona común de predominio, en este caso no se dará un intercambio de partículas apreciable, con lo que el pX_{eq} se encontrará entre PA_M y PA_N, en la zona media (lejos de las zonas de predominio de M y NX_n, que sólo estarán presentes en muy pequeña proporción).



La reacción de intercambio:

$$nMX_m + mN \rightleftarrows nM + mNX_n$$

se producirá en muy pequeña medida, pero, en cualquier caso, el número de partículas donadas por MX_m (*m* moles por mol de M) será el mismo número de partículas aceptadas por N (n moles por mol de NX_n), con lo que se cumple:

$$m[M] = n[NX_n] \qquad [7]$$

y si se despejan los valores de las concentraciones de M y NX_n de sus respectivas constantes de equilibrio (K_M y K_N), se tiene:

$$m \frac{K_M[MX_m]}{[X]^m} = n \frac{[N][X]^n}{K_N} \qquad [8]$$

a partir de la cual resulta:

$$[X]_{eq} = \sqrt[m+n]{K_M K_N \frac{m[MX_m]}{n[N]}} = \sqrt[m+n]{K_M K_N \frac{m[\text{Donador}]}{n[\text{Aceptor}]}} \qquad [9]$$

y como apenas existe reacción, las concentraciones de MX_m y N en el equilibrio pueden sustituirse por las iniciales.

© ITES-Paraninfo

El método presupone que siempre que exista un donador de unas determinadas partículas deberá existir también un aceptor de las mismas (que puede pertenecer al mismo par o a otro par distinto). Por tanto, cuando no haya ningún otro aceptor presente, el agua desempeñará el papel de aceptor de partículas, ya que las partículas estrictamente no pueden encontrarse «libres» en solución. En los equilibrios ácido-base y redox, además de su papel como aceptor de partículas (protones y electrones, respectivamente), el agua puede actuar también como donador de protones (como un ácido) o como donador de electrones (como un reductor), respectivamente.

RESUMEN

PASOS A SEGUIR PARA LA RESOLUCIÓN DE LOS PROBLEMAS DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN

Datos iniciales

Composición de la solución: especies presentes y concentraciones

Planteamiento

1. Plantamiento de las posibles reacciones.
- **1.1.** Definición del tipo de equilibrio.
- **1.2.** Definición de los donadores y aceptores.
- **1.3.** Obtención de las constantes de equilibrio → *Consultar Tablas*

2. Cálculo de los potenciales aceptores (*PA*).

3. Representación de los intervalos de predominio.

4. Evolución de la solución hacia el equilibrio.
- **4.1.** Tanto en la solución inicial como en las sucesivas soluciones equivalentes que se puedan ir obteniendo se consideran sólo el donador y el aceptor más fuertes:

  Donador más fuerte: el perteneciente al par con menor *PA*

  Aceptor más fuerte: el perteneciente al par con mayor *PA*

- **4.2.** Si el donador y el aceptor más fuertes no tienen intervalos de predominio adyacentes o coincidentes → reaccionarán hasta que se agote uno de ellos, o ambos, si están en proporciones estequiométricas. Se obtiene una solución equivalente.
- **4.3.** Si el donador y el aceptor más fuertes tienen intervalos de predominio adyacentes o coincidentes → no habrá prácticamente reacción; las especies presentes en esa solución, con sus concentraciones, son las de equilibrio.

5. Situación final de equilibrio: el cálculo de la concentración de partícula intercambiada en el equilibrio (y a partir de ella, de todas las demás especies minoritarias, sustituyendo en las constantes de equilibrio) se realiza mediante dos únicas expresiones:

Si el donador y el aceptor más fuertes pertenecen al mismo par (intervalos adyacentes)

$$[X]_{eq} = \sqrt[m]{K_M \frac{[MX_m]}{[M]}} = \sqrt[m]{K_M \frac{[\text{Donador}]}{[\text{Aceptor}]}}$$

© ITES-Paraninfo

Si el donador y el aceptor más fuertes pertenecen a pares distintos (intervalos coincidentes)

$$[X]_{eq} = \sqrt[m+n]{K_M K_N \frac{m[MX_m]}{n[N]}} = \sqrt[m+n]{K_M K_N \frac{m[\text{Donador}]}{n[\text{Aceptor}]}}$$

CONCLUSIONES

La consideración de los potenciales aceptores de distintas parejas donador/aceptor y la utilización de los diagramas de intervalos de predominio son unas herramientas útiles para una rápida resolución de los problemas iónicos de equilibrio y para la comprensión de las reacciones que tienen lugar. El método propuesto determina primero las concentraciones de las especies predominantes y el valor aproximado del pX en el equilibrio final. A continuación, se puede calcular el pX_{eq} (empleando sólo dos expresiones) y, a partir de dicho valor y el de las concentraciones de las especies mayoritarias, las del resto de las especies minoritarias, despejando de las respectivas constantes de equilibrio. Una de las cualidades del método es que las dos mismas expresiones de cálculo del pX_{eq} permiten realizar una estimación rápida del pH en las reacciones ácido-base, del *pe* (o del potencial electroquímico E) en las reacciones redox y otras estimaciones similares para los equilibrios de precipitación y complejación.

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE 2

En este capítulo...

A.2.1. Introducción
A.2.2. Definición de Número de Oxidación (N.O.)
Tablas de los N.O. más frecuentes de los elementos más comunes
A.2.3. Formulación de sustancias simples
A.2.4. Formulación de combinaciones binarias
Combinaciones binarias del hidrógeno
Combinaciones binarias del oxígeno
Peróxidos
Otras combinaciones binarias
A.2.5. Formulación de oxoácidos
Oxoácidos de los halógenos
Oxoácidos de los anfígenos
Oxoácidos de los nitrogenoides
Oxoácidos del carbono y silicio
Oxoácidos de los metales de transición
Otros ácidos
Indicaciones para ayudar a formular ácidos
A.2.6. Formulación de hidróxidos
A.2.7. Formulación de sales
Problemas resueltos

Formulación inorgánica resumida

A.2.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de los siguientes apuntes es enseñar, de forma resumida, los siguientes sistemas de formulación química inorgánica hoy en uso:

1. Sistema Tradicional modificado y aceptado por la I.U.P.A.C. (en adelante S.T.).
2. Sistema Sistemático Stock (en adelante S.S.), recomendado por la I.U.P.A.C.

Con este objetivo, en estos apuntes cada compuesto será nombrado según los dos sistemas de formulación, escribiendo primero su nombre en S.T., y a continuación y entre paréntesis su nombre en S.S.

Ejemplo: H_2SO_4: Ácido sulfúrico (ácido tetraoxosulfúrico (VI)).

Nota: Es obligado conocer perfectamente el antiguo Sistema Tradicional (cationes con sufijo «oso» o «ico»), ya que actualmente sigue en uso, aunque tiende a desaparecer.

La I.U.P.A.C. admite el uso del S.T., pero modificando la nomenclatura de cationes, que deben ser **siempre** nombrados por S.S.

A.2.2. DEFINICIÓN DE NÚMERO DE OXIDACIÓN (N.O.)

El N.O. de un átomo en un compuesto químico es su capacidad de combinación o valencia acompañada del signo + o − según que el átomo en cuestión sea el más electropositivo (menos electronegativo) o electronegativo, respectivamente, de los que forman el enlace.

También se puede definir el N.O. de un átomo como la carga que adquiriría dicho átomo si los electrones de sus enlaces se los quedara el átomo más electronegativo.

La importancia de esta definición radica en:

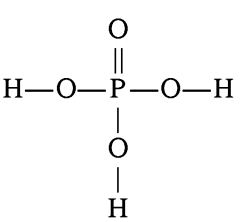
1. Su aplicación a las reglas de formulación química, ya que una norma general que debe cumplir toda fórmula de un compuesto químico es que **«la suma de los N.O. de todos los átomos de un compuesto químico es igual a la carga de dicho compuesto químico»** (igual a 0 si el compuesto es neutro, e igual a la carga del ion si el compuesto es iónico).
2. Su aplicación a las reacciones REDOX, ya que se reconocerá que una reacción es del tipo REDOX si los N.O. de los reactivos cambian al transformarse en productos.

Nota: El N.O. así definido no coincide siempre con el número de enlaces del átomo en cuestión.

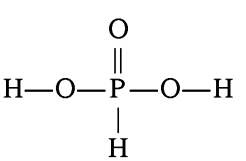
Ejemplo:

Determinación del N.O. del fósforo en el ácido fosfórico y en el ácido fosfónico (tradicionalmente ácido fosforoso):

Lógicamente, debe de saberse que el oxígeno es más electronegativo que el fósforo, y éste a su vez más que el hidrógeno. La representación mediante fórmulas de Lewis de dichas moléculas es la siguiente:



Ácido fosfórico



Ácido fosfónico

© ITES-Paraninfo

A la vista de estas representaciones, el fósforo en el ácido fosfórico tendrá N.O. = +5 ya que los cuatro átomos de oxígeno se quedarían con los cinco electrones de los enlaces del fósforo (por ser el oxígeno más electronegativo).

El fósforo en el ácido fosfónico tendrá N.O. = +3 ya que los tres átomos de oxígeno se quedarían con cuatro electrones del fósforo, mientras que el fósforo se quedaría con un electrón del hidrógeno (por ser el fósforo más electronegativo que el hidrógeno), de forma que:

$$\text{N.O.} = +4 - 1 = +3$$

Como se puede apreciar, el número de enlaces del fósforo en ambas moléculas es cinco (en el ácido fosfónico no coincide con el N.O.).

En ambas moléculas el N.O. del oxígeno es = −2 y el N.O. del hidrógeno es = +1.

Al ser neutras ambas moléculas, la suma de los N.O. de todos los átomos que componen dichas moléculas ha de ser 0. En efecto, para el ácido fosfórico se tiene:

$$4 \cdot (-2) + 3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+5) = 0$$

y para el ácido fosfónico:

$$3 \cdot (-2) + 3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+3) = 0$$

TABLAS DE LOS N.O. MÁS FRECUENTES DE LOS ELEMENTOS MÁS COMUNES

1. Metales:

H	Be	Al	Cu	Au	Fe	Sn
Li	Mg	Bi	Hg (*)		Co	Pb
Na	Ca				Ni	Pt
K	Sr				Mn	
Rb	Ba				Cr	
Cs	Ra					
Fr	Zn					
Ag	Cd					

(*) El catión mercurioso (cat. dimercurio (I)) es diatómico: Hg_2^{2+}.

2. No metales y metales de transición que dan ácidos

F −1	O −2, (−1)	N −3, +1, (+2), +3, (+4), +5	C −4, +2, +4	Mn, Tc, Re +6, +7
Cl −1, +1, +3, +5, +7	S −2, +4, +6	P −3, +1, +3, +5	Si −4, +4	Cr, Mo, W +6
Br −1, +1, +3, +5, +7	Se −2, +4, +6	As −3, +1, +3, +5		V, Nb, Ta +5
I −1, +1, +3, +5, +7	Te −2, +4, +6	Sb −3, +1, +3, +5		
		B −3, +3		

© ITES-Paraninfo

Notas importantes:

— Esta tabla de N.O. es imprescindible memorizarla para poder formular correctamente.
— El N.O. del flúor siempre es -1.
— El N.O. del oxígeno siempre es -2, salvo en los peróxidos que es -1.
— El N.O. del hidrógeno siempre es $+1$, salvo en los hidruros metálicos que es -1.
— El N.O. negativo de los no metales corresponde a la combinación no metal e hidrógeno, o bien no metal y metal.

A.2.3. FORMULACIÓN DE SUSTANCIAS SIMPLES

Sustancias simples son aquellas constituidas por un solo elemento (una sola clase de átomos).

Algunas sustancias simples se presentan en forma monoatómica, como es el caso de los gases nobles: He, Ne, etc. Otras se presentan en agrupaciones de distinto número de átomos o formas alotrópicas, caso del oxígeno (O_2) diatómico, del ozono (O_3) triatómico, etc.

Los metales forman redes cristalinas de gran número de átomos, y se representan simplemente mediante su símbolo.

Nomenclatura:

S.T.: Nombre del elemento, o nombre usual del estado alotrópico.
S.S.: Prefijo numeral que indica el número de átomos, seguido del nombre del elemento.

Ejemplos:

	S.T.	S.S.
H_2	Hidrógeno	Dihidrógeno
O_2	Oxígeno	Dioxígeno

	S.T.	S.S.
O_3	Ozono	Trioxígeno
F_2	Flúor	Diflúor
Cl_2	Cloro	Dicloro
Br_2	Bromo	Dibromo
I_2	Yodo	Diyodo
N_2	Nitrógeno	Dinitrógeno
S	Azufre	(Mono)Azufre
S_8	Azufre	Octaazufre
S_n	Azufre	Poliazufre
D_2	Deuterio	Dideuterio

A.2.4. FORMULACIÓN DE COMBINACIONES BINARIAS

Combinaciones binarias son aquellas constituidas por dos clases de elementos unidos por algún tipo de enlace.

Como regla general de formulación, se debe escribir primero (a la izquierda) el elemento que figure antes en la siguiente lista:

B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F

© ITES-Paraninfo

En el caso de combinación de un elemento que no figure en la lista y otro que sí, se escribe primero el que no pertenece a la lista.

Dicha lista no coincide exactamente con el orden de electronegatividad de dichos elementos, sobre todo por la situación del hidrógeno en ella; pero, en caso de duda, la I.U.P.A.C. indica que se escriba primero el elemento menos electronegativo.

Nomenclatura general:

Se nombra en primer lugar la raíz del nombre del elemento que se escribe en último lugar, terminado en «URO», seguido del nombre del otro elemento.

Ejemplos:

H_2S Sulfuro de hidrógeno. (ídem)

OF_2 Fluoruro de oxígeno. (ídem) (en este caso el N.O. del oxígeno es +2)

COMBINACIONES BINARIAS DEL HIDRÓGENO

Hidrógeno + Halógenos o Anfígenos

Estas combinaciones dan lugar a los halogenuros y anfigenuros de hidrógeno (en condiciones normales son gases).

Ejemplos:

HF(g) Fluoruro de hidrógeno. (ídem)

H_2S(g) Sulfuro de hidrógeno. (ídem)

Dichas combinaciones en disolución acuosa dan lugar a los hidrácidos (S.T.)

Ejemplos:

HCl(aq) Ácido clorhídrico. (Cloruro de hidrógeno (aq))

H_2Se(aq) Ácido selenhídrico. (Selenuro de hidrógeno (aq))

Hidrógeno + resto de no metales

El S.T. utiliza nombres sin regla fija que es necesario aprender:

NH_3 Amoníaco. (Nitruro de hidrógeno)

PH_3 Fosfina

AsH_3 Arsina

SbH_3 Estibina

BiH_3 Bismutina

CH_4 Metano

SiH_4 Silano

Hidrógeno + metales

Estas combinaciones dan lugar a los hidruros metálicos correspondientes.

© ITES-Paraninfo

Ejemplos:

LiH Hidruro de litio. (ídem)

AlH_3 Hidruro de aluminio. (ídem)

PbH_4 Hidruro de plomo (IV). (ídem)

COMBINACIONES BINARIAS DEL HIDRÓGENO

Nomenclatura S.T.:

Las combinaciones **Oxígeno con metal** de N.O. único se nombran con las palabras óxido de, seguida del nombre del metal, o bien óxido de raíz de nombre del metal con sufijo ICO. Si el metal tiene dos N.O. se utiliza el S.S.

Ejemplos:

Li_2O Óxido de litio, o bien óxido lítico

MgO Óxido de magnesio, o bien óxido magnésico

Fe_2O_3 Óxido de hierro (III)

FeO Óxido de hierro (II)

Las combinaciones del **oxígeno con no metales** se nombran con la palabra ANHÍDRIDO (anhídrido significa «sin agua») ya que estos compuestos se pueden obtener por deshidratación de los oxoácidos correspondientes).

Para distinguir los diferentes N.O. del no metal, el S.T. utiliza los prefijos HIPO y PER, y los sufijos OSO e ICO según el siguiente esquema:

Elementos con N.O.	**Prefijo**	**Sufijo**
+1	HIPO	OSO
+3		OSO
+5		ICO
+7	PER	ICO

Elementos con N.O.	**Prefijo**	**Sufijo**
+1	HIPO	OSO
+3		OSO
+5		ICO

Elementos con N.O.	**Prefijo**	**Sufijo**
+4		OSO
+6		ICO

Elementos con N.O.	**Prefijo**	**Sufijo**
+6		ICO
+7	PER	ICO

Elementos con N.O.	**Prefijo**	**Sufijo**
Único		ICO

Los compuestos citados que **no** sean anhídridos (por adición de agua no dan ácidos) se nombran con la palabra ÓXIDO para distinguirlos de los verdaderos anhídridos.

© ITES-Paraninfo

Ejemplos:

Cl_2O Anhídrido **Hipo**clo**roso**
Cl_2O_3 Anhídrido Clo**roso**
Cl_2O_5 Anhídrido Ció**rico**
Cl_2O_7 Anhídrido **Per**ció**rico**

Excepciones:

NO Monóxido de nitrógeno. (Óxido de nitrógeno (II)). Tradicionalmente nombrado óxido nítrico
NO_2 Dióxido de nitrógeno. (Óxido de nitrógeno (IV))

Los óxidos que constan de **un** átomo de oxígeno y **dos** átomos de otro elemento, se pueden nombrar como HEMIÓXIDOS. Los óxidos que constan de **tres** átomos de oxígeno y **dos** de otro elemento, se pueden nombrar como SESQUIÓXIDOS.

Nomenclatura S.S.:

Al utilizar este sistema, la nomenclatura se simplifica mucho, ya que todas las combinaciones binarias del oxígeno siempre se denominan óxido de NOMBRE DEL ELEMENTO, seguido del N.O. del elemento escrito en números romanos entre paréntesis.

Ejemplos:

CrO Óxido de cromo (II)
Cr_2O_3 Óxido de cromo (III)

A los compuestos tradicionalmente denominados anhídridos se les puede nombrar óxido ÁCIDO para diferenciarlos.

Así el compuesto Cl_2O puede nombrarse como «óxido ácido de cloro (I)», o bien, simplemente «óxido de cloro (I)».

PERÓXIDOS

Los peróxidos son combinaciones del anión peroxo O_2^{2-} con distintos cationes. Se siguen las mismas reglas de nomenclatura que en los óxidos cambiando la palabra óxido por peróxido. Se ha de tener en cuenta que el N.O. del oxígeno en los peróxidos es -1.

Ejemplos:

K_2O_2 Peróxido de potasio. (ídem)
CuO_2 Peróxido de cobre (II)
Cu_2O_2 Peróxido de cobre (I)
$Pb(O_2)_2$ Peróxido de plomo (IV)

Nota: Si el anión O_2^{2-} se repite en una fórmula, debe escribirse entre paréntesis.

OTRAS COMBINACIONES BINARIAS

Nomenclatura S.T. y Nomenclatura S.S.:

Al igual que en el S.T. se utiliza el sufijo URO para el elemento que se escribe a la derecha, seguido del nombre del elemento que se escribe a la izquierda y entre paréntesis su N.O. en números romanos.

© ITES-Paraninfo

Ejemplos:

CaF_2 Fluoruro cálcico. (Floruro de calcio) (*)

(*) En el sistema Stock no hace falta especificar el N.O. de elementos que tengan un N.O. único, por lo que hay que memorizar dichos elementos.

Ni_2Si Siliciuro de níquel (II). (Siliciuro de níquel (II))

Mg_3N_2 Nitruro magnésico. (Nitruro de magnesio) (*)

CrB Boruro de cromo (III). (Boruro de cromo (III))

(*) Como se puede apreciar, el S.S. no especifica el N.O. del magnesio, ya que siempre su N.O. es +2. Tampoco se especifica el número de átomos de nitrógeno, pues debemos saber que cuando el nitrógeno actúa como nitruro, su N.O. siempre es −3, por lo que la fórmula queda completamente definida.

A.2.5. FORMULACIÓN DE OXOÁCIDOS

Nomenclatura S.T.:

La nomenclatura de oxoácidos en este S.T. se basa en la formulación del anhídrido correspondiente, ya que la fórmula de un ácido se obtiene añadiendo agua al anhídrido correspondiente según el siguiente esquema:

Ácidos META:

Se adiciona **una** molécula de agua al anhídrido correspondiente.

Ejemplo:

Para obtener la fórmula del ácido sulfúrico, se formula primero el ANHÍDRIDO SULFÚRICO y luego se le suma una molécula de agua.

Como el sufijo utilizado es ICO, esto significa que el N.O. del «S» es +6, y como el N.O. del oxígeno es −2, la fórmula del anhídrido sulfúrico será: SO_3. Por lo tanto, la fórmula del ácido será:

$$SO_3 + 1\ H_2O = H_2SO_4$$

Nota: En el S.T. cuando al nombrar un ácido no se indica la palabra META u ORTO, se ha de entender que el ácido en cuestión es un ácido META, salvo en los ácidos del fósforo, arsénico y boro, que cuando no se indica nada, se ha de entender que son ácidos ORTO.

Ácidos ORTO:

Se adicionan **tres** moléculas de agua al anhídrido correspondiente, salvo en las dos excepciones siguientes (que hay que memorizar):

Ácido ORTOperyódico = Anhídrido peryódico + $5H_2O$

Ácido ORTOsilícico = Anhídrido silícico + $2H_2O$

Ácidos PIRO o DI:

Estos ácidos se obtienen por deshidratación (pérdida de una molécula de agua) **inter**molecular del ácido correspondiente. Es decir, entre dos moléculas del ácido se pierde **una** molécula de agua, formándose el correspondiente ácido PIRO o DI.

© ITES-Paraninfo

Ejemplos:

1. Obtener la fórmula del ácido pirosulfúrico o ácido disulfúrico.

Primero se obtiene la fórmula del ácido sulfúrico, que, como ya se vio en el ejemplo anterior, era H_2SO_4. A continuación se multiplica dicha fórmula por 2, y se le resta $1H_2O$, es decir:

$$\text{Ácido disulfúrico} = 2H_2SO_4 - 1H_2O = H_2S_2O_7$$

2. Obtener la fórmula de los siguientes ácidos:

Ác. fosfórico = $P_2O_5 + 3H_2O = H_6P_2O_8$, que simplificando = H_3PO_4

Ác. ortosilícico = $SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$

Ác. ortoperyódico = $I_2O_7 + 5H_2O = H_{10}I_2O_{12} = H_5IO_6$

Ác. ortoselénico = $SeO_3 + 3H_2O = H_6SeO_6$

Ác. metafosfórico = $P_2O_5 + 1H_2O = H_2P_2O_6 = HPO_3$

Nomenclatura S.S.:

Para indicar que el compuesto es un ácido, se antepone la palabra ÁCIDO; a continuación el número de átomos de oxígeno se indica mediante el prefijo numeral (di, tri, etc.) y el sufijo OXO, y a continuación, la raíz del nombre del elemento (átomo central) con el sufijo ICO seguida del N.O. entre paréntesis. En caso de que el átomo central sea doble o triple, se utilizan los prefijos numerales correspondientes.

Ejemplos:

H_2SO_4 Ácido tetraoxo sulfúrico (VI)

$H_2S_2O_7$ Ácido heptaoxo disulfúrico (VI)

Si se pide la fórmula del ácido tetraoxo fosfórico (V), sólo hay que determinar el número de átomos de hidrógeno que contiene, de la siguiente manera:

al ser el N.O. del oxígeno = -2, el N.O. del hidrógeno = $+1$ y el N.O. del fósforo = $+5$, se ha de verificar que:

$$4x(-2) + 1x(+5) + (\text{N.}^{\text{o}}\ \text{átomos de hidrógeno}) \cdot (+1) = 0$$

por lo tanto, n.º átomos de hidrógeno = 3 y su fórmula será: H_3PO_4.

OXOÁCIDOS DE LOS HALÓGENOS

Estos oxoácidos no pueden dar lugar a las formas PIRO o DI, ya que por pérdida de una molécula de agua entre dos de ácido, se obtiene el anhídrido correspondiente.

Algunos oxoácidos representativos de este grupo son los siguientes:

$HClO$ Ác. hipocloroso. (Ác. oxoclórico (I))

$HClO_2$ Ác. cloroso. (Ác. dioxoclórico (III))

$HClO_3$ Ác. clórico. (Ác. trioxoclórico (V))

$HClO_4$ Ác. perclórico. (Ác. tetraoxoclórico (VII))

H_3ClO_2 Ác. ortohipocloroso. (Ác. dioxoclórico (I))

© ITES-Paraninfo

OXOÁCIDOS DE LOS ANFÍGENOS

Los oxoácidos más usuales del azufre son los siguientes:

N.O. = +4 H_2SO_3 Ác. sulfuroso. (Ác. trioxosulfúrico (IV))
N.O. = +6 H_2SO_4 Ác. sulfúrico. (Ác. tetraoxosulfúrico (VI))
N.O. = +6 $H_2S_2O_7$ Ác. disulfúrico o pirosulfúrico. (Ác. heptaoxodisulfúrico (VI))

Otros oxoácidos representativos de los anfígenos serían:

H_2SeO_3 Ác. selenioso. (Ác. trioxoselénico (IV))
$H_2Se_2O_7$ Ác. diselénico o piroselénico. (Ác. heptaoxodiselénico (VI))
H_6TeO_6 Ác. ortotelúrico. (Ác. hexaoxotelúrico (VI))

OXOÁCIDOS DE LOS NITROGENOIDES

Los oxoácidos más comunes del nitrógeno son los siguientes:

N.O. = +1 $H_2N_2O_2$ Ác. hiponitroso. (Ác. dioxodinítrico (I)). Es excepción y no se simplifica
N.O. = +3 HNO_2 Ác. nitroso. (Ác. dioxonítrico (III))
N.O. = +5 HNO_3 Ác. nítrico. (Ác. trioxonítrico (V))

Otros oxoácidos representativos de este grupo serían:

HPH_2O_2 Ác. hipofosforoso o fosfínico. (Ác. dioxofosfórico (I)) (*)
H_2PHO_3 Ác. fosforoso o fosfónico. (Ác. trioxofosfórico (III)) (*)
H_3PO_4 Ác. fosfórico. (Ác. tetraoxofosfórico (V))
HPO Ác. metahipofosforoso. (Ác. oxofosfórico (I))
HPO_3 Ác. metafosfórico. (Ác. trioxofosfórico (V))
$H_4P_2O_7$ Ác. difosfórico. (Ác. heptaoxodifosfórico (V))
H_2AsHO_3 Ác. arsenioso. (Ác. trioxoarsénico (III))
H_3AsO_4 Ác. arsénico. (Ác. tetraoxoarsénico (V))
H_3BO_3 Ác. bórico. (Ác. trioxobórico)

(*) Estos dos ácidos normalmente se formulan así: H_3PO_2 y H_3PO_3. Sin embargo, para indicar que estos ácidos se ionizan según las siguientes reacciones:

$$H_3PO_2 \rightarrow H_2PO_2^- + H^+ \qquad H_3PO_3 \rightarrow HPO_3^= + 2H^+$$

deben formularse HPH_2O_2 y H_2PHO_3, respectivamente. Igual ocurre con los ácidos correspondientes del arsénico.

La I.U.P.A.C. indica que en la formulación de sustancias iónicas, la parte catiónica de éstas se escriba a la izquierda, y la parte aniónica se escriba a la derecha, razón por la cual se deben formular así.

OXOÁCIDOS DEL CARBONO Y SILICIO

H_2CO_3 Ác. carbónico. (Ác. trioxocarbónico)
H_2SiO_3 Ác. metasilícico. (Ác. trioxosilícico)
H_4SiO_4 Ác. ortosilícico. (Ác. tetraoxosilícico)

© ITES-Paraninfo

OXOÁCIDOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

HVO_3	Ác. vanádico. (Ác. trioxovanádico (V))
H_2CrO_4	Ác. crómico. (Ác. tetraoxocrómico (VI))
$H_2Cr_2O_7$	Ác. dicrómico. (Ác. heptaoxodicrómico (VI))
H_2MnO_4	Ác. mangánico. (Ác. tetraoxomangánico (VI))
$HMnO_4$	Ác. permangánico. (Ác. tetraoxomangánico (VII))
H_3VO_4	Ác. ortovanádico. (Ác. tetraoxovanádico (V))

OTROS ÁCIDOS

HCN	Ác. cianhídrico (ac) o cianuro de hidrógeno (g)
HCOOH	Ác. fórmico.
CH_3—COOH	Ác. acético.
HOOC − COOH	Ác. oxálico

INDICACIONES PARA AYUDAR A FORMULAR ÁCIDOS

Una forma sencilla de determinar la fórmula de un ácido es saber de antemano el número de hidrógenos que tiene, puesto que sabiendo el N.O. del átomo central (indicado por los prefijos y sufijos utilizados en el nombre del ácido en el S.T., o por el número romano entre paréntesis en el S.S.), el número de átomos de oxígeno queda determinado automáticamente.

Así, si se sabe que:

1. Todos los ácidos de los halógenos («meta») tienen **un** hidrógeno,
2. Todos los ácidos de los anfígenos («meta») tienen **dos** hidrógenos (N.O. = +4, +6),
3. Todos los ácidos del P, As y B («orto») tienen **tres** hidrógenos,
4. El Nitrógeno no tiene ácidos «orto»,

cualquier fórmula de un ácido queda fácilmente determinada.

Ejemplos:

Ác. disulfúrico (pirosulfúrico). Si se sabe que tiene dos hidrógenos (por ser ácido de un anfígeno) y que el N.O. del azufre es +6 (por el sufijo ICO), se debe verificar que:

$$2 \cdot (+6) + 2 \cdot (+1) + n \cdot (-2) = 0 \qquad n = \text{n.}^{\text{o}} \text{ de átomos de oxígeno}$$

por lo tanto, $n = 7$, y la fórmula será: $H_2S_2O_7$.

A.2.6. FORMULACIÓN DE HIDRÓXIDOS

Estos compuestos están formados por la unión del anión OH^- y un catión que puede ser metálico monoatómico o poliatómico (la nomenclatura de cationes se verá con detalle en formulación de sales).

Todos los sistemas de formulación emplean la palabra HIDRÓXIDO para nombrar a estos compuestos.

© ITES-Paraninfo

Ejemplos:

NaOH	Hidróxido sódico. (ídem)
CuOH	Hidróxido cuproso. (Hidróxido de cobre (I))
$Cu(OH)_2$	Hidróxido cúprico. (Hidróxido de cobre (II))
$Al(OH)_3$	Hidróxido alumínico. (ídem)

A.2.7. FORMULACIÓN DE SALES

Las sales son compuestos iónicos formados por la unión de un catión y un anión (que no sea OH^-, $O^=$, H^-), ya que con estos aniones se formarían hidróxidos, óxidos e hidruros, respectivamente.

Nomenclatura general:

Tanto el S.T. como el S.S. siguen la regla general de nomenclatura siguiente: **nombre del anión** (de) **nombre del catión**. Por lo tanto, la nomenclatura de sales se reduce a saber nombrar los aniones y cationes de acuerdo con los distintos sistemas de formulación.

Nomenclatura de aniones S.T.:

a) Aniones monoatómicos.
Se nombran con la raíz del nombre del elemento seguida del sufijo URO.

Ejemplos:

H^-	ion (anión) hidr**uro**
F^-	ion fluor**uro**
S^{2-}	ion sulf**uro**

b) Aniones poliatómicos.
Estos aniones proceden generalmente de la pérdida de hidrógenos ácidos de los oxoácidos, o bien de la pérdida de **un** hidrógeno de los hidrácidos de los anfígenos.

b.1) Aniones de oxoácidos.
Se cambia la terminación OSO o ICO del ácido del que proceden por la terminación ITO o ATO, respectivamente. Si el anión aún conserva hidrógenos **ácidos,** se nombran anteponiendo un prefijo numeral (mono, di, tri, etc.) que indica el número de hidrógenos **ácidos** que aún contiene.

Ejemplos:

$Cr_2O_7^{2-}$	ion dicrom**ato** (procede del ácido dicróm**ico**)
$HPHO_3^-$	ion hidrógenofosf**ito** (procede del ácido fosfor**oso**)
$PH_2O_2^-$	ion hipofosf**ito** (procede del ácido hipofosfor**oso**)
$H_2PO_4^-$	ion **di**hidrógenofosf**ato** (procede del ácido fosfór**ico**)

b.2) Aniones (ácidos) de los hidrácidos de los anfígenos.
Se nombran mediante el prefijo «hidrógeno» y el sufijo «uro».

Ejemplos:

HS^-	ion hidrogenosulfuro
HSe^-	ion hidrogenoseleniuro

© ITES-Paraninfo

b.3) Otros aniones poliatómicos

S_2^{2-} ion disulfuro

O_2^{2-} ion peróxido

CN^- ion cianuro

Nomenclatura de aniones S.S.:

En este sistema, todos los aniones de los oxoácidos se nombran cambiando el sufijo ICO del ácido del que proceden por el sufijo ATO. El resto de los aniones siguen el S.T.

Ejemplos:

NO_3^- ion trioxonitrato (V)

ClO^- ion oxoclorato (I)

S^{2-} ion sulfuro

$HPHO_3^-$ ion hidrogenotrioxofosfato (III)

$Cr_2O_7^{2-}$ ion Heptaoxodicromato (VI)

Nota: Para la nomenclatura sistemática de aniones también se puede utilizar el sistema de Ewens-Bassett, que consiste en indicar la carga del anión mediante números arábigos entre paréntesis, mientras que la estequiometría del anión sigue las reglas de nomenclatura S.S.

Ejemplos:

NO_3^- ion trioxonitrato (1 −)

WO_4^- ion tetraoxowolframato (1 −)

$S_2O_7^{2-}$ ion heptaoxodisulfato (2 −)

$H_2PO_4^-$ ion dihidrogenotetraoxofosfato (1 −)

Nomenclatura de cationes S.T.:

Para la nomenclatura de cationes metálicos monoatómicos, **el antiguo S.T.** utiliza los sufijos OSO e ICO para indicar la menor y mayor carga, respectivamente. Si sólo tiene una carga se utiliza el sufijo ICO.

Ejemplos:

Fe^{2+} ion ferroso

Fe^{3+} ion férrico

Hg_2^{2+} ion mercurioso (catión diatómico)

Hg^{2+} ion mercúrico

Ca^{2+} ion cálcico

Nota: La I.U.P.A.C. no acepta esta nomenclatura y actualmente está en desuso, ya que la nomenclatura S.S. es mucho más precisa y sencilla.

Para la nomenclatura de cationes poliatómicos protonados, todos los sistemas de formulación siguen la regla siguiente: se antepone la palabra ion (catión) y la raíz del nombre del elemento de que proceden y el sufijo ONIO. Estos cationes proceden de la unión de un protón con un hidruro no metálico.

© ITES-Paraninfo

Ejemplos:

NH_4^+ ion amonio (es una excepción; debería nombrarse ion nitronio)

PH_4^+ ion fosfonio

H_3S^+ ion sulfonio

H_3O^+ ion oxonio (tradicionalmente «ion hidronio»)

H_2Cl^+ ion cloronio

Nomenclatura de cationes S.S.:

Se antepone la palabra ion (catión) seguida del nombre del elemento y entre paréntesis, con números romanos, el N.O. de dicho elemento.

Ejemplos:

Fe^{2+} ion hierro (II)

Fe^{3+} ion hierro (III)

Hg_2^{2+} ion dimercurio (I)

Ca^{2+} ion calcio. (No hace falta indicar el N.O. del calcio, pues es único)

Nota: Al igual que para la nomenclatura de aniones, se puede seguir el sistema Ewens-Basset: ion (catión) nombre del elemento y entre paréntesis la carga del catión.

Ejemplos:

Fe^{2+} ion hierro (2+)

Fe^{3+} ion hierro (3+)

Hg_2^{2+} ion dimercurio (2+)

Ejemplos de formulación y nomenclatura de sales sencillas:

NaClO Hipoclorito de sodio. (oxoclorato (I) sódico)

$Fe(BrO_3)_3$ Bromato de hierro (III). (Trioxobromato (V) de hierro (III))

Nombrar $Al_2(H_2P_2O_7)_3$.

Como el catión es Al^{3+} y hay dos cationes por molécula, la carga total catiónica es 6+; por lo que la carga total aniónica ha de ser 6−, por lo tanto, el anión será $H_2P_2O_7^{2-}$, y se ha de cumplir:

$$2 \cdot (\text{N.O. del H}) + 2 \cdot (\text{N.O. del P}) + 7 \cdot (\text{N.O. del O}) = -2$$

es decir:

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot (\text{N.O. del P}) + 7 \cdot (-2) = -2 \quad \Rightarrow \quad \text{N.O. del P} = +5$$

por lo tanto, se nombrará así:

Dihidrogenodifosfato de aluminio. (Dihidrogenoheptaoxodifosfato (V) de aluminio)

$LiNO_3$ Nitrato de litio. (trioxonitrato (V) de litio)

$Cr(ClO_4)_2$ Perclorato de cromo (II). (Tetraoxoclorato (VII) de cromo (II))

© ITES-Paraninfo

PROBLEMAS RESUELTOS

FORMULAR:

Nombre	Fórmula
Hipoyodito sódico	$NaIO$
Sulfuro mercurioso	Hg_2S
Sulfato de hierro (III)	$Fe_2(SO_4)_3$
Óxido de aluminio	Al_2O_3
Ión cromato	$CrO_4^{=}$
Arseniato de magnesio	$Mg_3(AsO_4)_2$
Ácido permangánico	$HMnO_4$
Disulfato amónico	$(NH_4)_2S_2O_7$
Ácido perclórico	$HClO_4$
Perclorato de aluminio	$Al(ClO_4)_3$
Óxido mercúrico	HgO
Sulfato amónico	$(NH_4)_2SO_4$
Hidróxido de cinc	$Zn(OH)_2$
Nitrito de sodio	$NaNO_2$
Permanganato de plata	$AgMnO_4$
Fosfuro de calcio	Ca_3P_2
Hipobromito de aluminio	$Al(BrO)_3$
Peróxido de mercurio (I)	Hg_2O_2
Telurato amónico	$(NH_4)_2TeO_4$
Hidróxido de plomo (IV)	$Pb(OH)_4$
Hidrogenosulfuro de hierro (II)	$Fe(HS)_2$
Arsenito de calcio	$CaAsHO_3$
Dicromato de oro (I)	$Au_2Cr_2O_7$
Nitruro de níquel (II)	Ni_3N_2
Bicarbonato de bario	$Ba(HCO_3)_2$
Ácido disulfuroso	$H_2S_2O_5$
Perclorato amónico	NH_4ClO_4
Peróxido de sodio	Na_2O_2
Ortosilicato plúmbico	$PbSiO_4$
Hidróxido férrico	$Fe(OH)_3$
Hidrógenofosfato de mercurio (I)	Hg_2HPO_4
Metahipoarsenito de calcio	$Ca(AsO)_2$
Bicarbonato sódico	$NaHCO_3$
Bromuro cúprico	$CuBr_2$
Ácido dicrómico	$H_2Cr_2O_7$
Bromuro amónico	NH_4Br
Hidrogenosulfato mercurioso	$Hg_2(HSO_4)_2$

© ITES-Paraninfo

Nombre	Fórmula
Ortosilicato de magnesio	Mg_2SiO_4
Peróxido de calcio	CaO_2
Ion hidrogenosulfuro	HS^-
Fosfato de cobre (II)	$Cu_3(PO_4)_2$
Ácido mangánico	H_2MnO_4
Ácido silícico	H_2SiO_3
Sulfuro sódico	Na_2S
Fosfina	PH_3
Nitrato de litio	$LiNO_3$
Hidrogenosulfito de hierro (II)	$Fe(HSO_3)_2$
Hidruro de berilio	H_2Be
Hidrogenofosfito alumínico	$Al(HPO_3)_3$
Heptaoxodicromato (VI) de oro (III)	$Au_2(Cr_2O_7)_3$
Hidrogenosulfuro de mercurio (I)	$Hg_2(HS)_2$
Peróxido de plata	Ag_2O_2
Manganato de cromo (III)	$Cr_2(MnO_4)_3$
Bisulfito amónico	$NH_4(HSO_3)$
Metafosfito sódico	$NaPO_2$
Óxido plúmbico	PbO_2
Hidruro de magnesio	MgH_2

NOMBRAR:

Fórmula	Nombre
$Al_2(SO_3)_3$	Sulfito de aluminio
$HgCl_2$	Cloruro mercúrico o de mercurio (II)
$CaSiO_3$	(Meta)silicato cálcico
P_2O_3	Anhídrido fosforoso u óxido de fósforo (III)
$(NH_4)HS_2O_7$	Hidrogenodisulfato amónico
H_2MnO_4	Ácido mangánico
LiH_2AsO_4	Dihidrogenoarseniato de litio
HSO_3^-	Anión hidrogenosulfito
HPO_2	Ácido metafosforoso
$Mg(HS)_2$	Hidrogenosulfuro de magnesio
$Fe_2(SO_3)_3$	Sulfito de hierro (III)
Hg_2O	Óxido de mercurio (I)
$Al(IO_3)_3$	Yodato de aluminio
Br_2O_5	Anhídrido brómico (óxido de bromo (V))
$Ag_2Cr_2O_7$	Dicromato de plata
HNO_3	Ácido nítrico
$Co_2(HPO_4)_3$	Hidrogenofosfato de cobalto (III)
NO	Monóxido de nitrógeno (óxido nítrico)
$WO_4^=$	Ion tetraoxowolframato

© ITES-Paraninfo

Fórmula	Nombre
$AgHS$	Hidrogenosulfuro de plata
$H_4P_2O_7$	Ácido difosfórico
HgI_2	Yoduro de mercurio (II)
Ca_2SiO_4	Ortosilicato cálcico
$NiSeO_3$	Selenito de níquel (II) o niqueloso
$(NH_4)_2S_2O_7$	Disulfato amónico
$MnO_4^=$	Ion manganato
H_3ClO_3	Ácido ortocloroso
$(NH_4)_3AsO_4$	Arseniato amónico
$FeSO_3$	Sulfito ferroso
Hg_2Cl_2	Cloruro mercurioso
Cl_2O_7	Anhídrido perclórico
N_2O_3	Anhídrido nitroso
KPO	Metahipofosfito potásico
H_5IO_6	Ácido ortoperyódico
$BaHAsO_4$	Hidrogenoarseniato de bario
$HMn_2O_7^-$	Ion hidrogenodimanganato
HIO_2	Ácido yodoso
$Cu_2(N_2O_2)$	Hiponitrito de cobre (I) o cuproso
Hg_2O_2	Peróxido mercurioso o de mercurio (I)
$Na(HSiO_3)$	Hidrogenometasilicato sódico
As_2O	Anhídrido hipoarsenioso
$HS_2O_7^-$	Ion hidrogenodisulfato
$HBrO_3$	Ácido brómico
$Cu_2(PHO_3)$	Fosfito de cobre (I)
NO_3^-	Ion nitrato
HPO_3	Ácido metafosfórico
Na_5IO_6	Ortoperyodato sódico
Ca_3N_2	Nitruro cálcico
SiH_4	Silano
CrB	Boruro de cromo (III)
$H_2Se_2O_7$	Ácido diselénico
H_3S^+	Ion sulfónico
HVO_3	Ácido vanádico
CN^-	Ion cianuro
$Fe(PO_2)_3$	Metafosfito férrico
$AgPH_2O_2$	Hipofosfito de plata
$NH_4H_3SiO_4$	Trihidrogenoortosilicato amónico
Hg_2O_2	Peróxido de mercurio (I)
$Cr_2O_7^=$	Ion dicromato
CaH_2	Hidruro de calcio
Cl_2O_5	Anhídrido clórico u óxido de cloro (V)
$CaHAsO_4$	Hidrogenoarseniato de calcio
$K_2S_2O_7$	Disulfato potásico

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE 3

Formulación orgánica resumida

En este capítulo...

A.3.1. Procedimiento general
A.3.2. Hidrocarburos (RH)
- Alcanos, hidrocarburos saturados
- Cicloalcanos
- Alquenos y alquinos. Hidrocarburos insaturados
- Hidrocarburos aromáticos
- Compuestos heterocíclicos

A.3.3. Derivados halogenados (RX, X = F, Cl, Br o I)
A.3.4. Funciones oxigenadas
- Alcoholes (ROH), fenoles (ArOH) y éteres (R-O-R′)
- Ácidos carboxílicos (RCOOH) y derivados
- Aldehídos (RCHO) y cetonas (RCOR′)

A.3.5. Funciones nitrogenadas
- Aminas (RNH_2) y sales de amonio ($[R_4N]^+X^-$)
- Amidas ($RCONH_2$)
- Nitrilos (RCN) y nitroderivados (RNO_2)

A.3.6. Funciones con azufre
- Tioles (RSH) y tioéteres (RSR′)
- Ácidos sulfónicos (RSO_3H)

Problemas resueltos

A.3.1. PROCEDIMIENTO GENERAL

a) *Cadena principal:*

Se elige en primer lugar la cadena más larga (con el mayor número de átomos de carbono) o, si es el caso, la cadena que contenga el mayor número de grupos funcionales (dobles y/o triples enlaces incluidos), aunque sea más corta que otras. Cuando existan varios grupos funcionales, la cadena principal siempre debe contener al **grupo prioritario**. El **orden de prioridad** de grupos funcionales recomendado por la I.U.P.A.C. es el siguiente:

1. ÁCIDOS: Carboxílicos (RCOOH)
   Ácidos sulfónicos (RSO_3H)
2. DERIVADOS DE ÁCIDOS: Anhídridos (RCOOCOR′)
   Ésteres (RCOOR′)
   Haluros de acilo (RCOX)
   Amidas ($RCONH_2$, RCONHR′...)
3. NITRILOS (RCN)
4. ALDEHÍDOS: Aldehídos (RCHO)
   Tioaldehídos (RCHS)
5. CETONAS: Cetonas (RCOR′)
   Tiocetonas (RCSR′)
6. ALCOHOLES: Alcoholes (ROH)
   Fenoles (ArOH)
   Tioles (RSH)
7. AMINAS (RNH_2, RNHR′...)
8. ÉTERES: Éteres (ROR′)
   Tioéteres (RSR′)

b) *Cadenas laterales/radicales:*

La cadena principal se enumera de un extremo a otro de forma que siempre se asignen los números (los **localizadores**) más bajos posibles a las cadenas laterales. Si hubiese varias posibilidades a la hora de elegir la cadena principal, tendrá preferencia aquella que tenga el mayor número de cadenas laterales.

c) *Nomenclatura:*

Se recomienda nombrar primero las cadenas laterales por orden alfabético, precedidas de sus respectivos localizadores (loc), y, por último, el nombre de la cadena principal:

loc-radical1, loc-radical2, ..., loc-radicaln-cadena principal

El nombre de la cadena principal frecuentemente empieza con un prefijo que indica el número de átomos de carbono, y termina con un indicativo de la familia de compuestos orgánicos a la que pertenece el compuesto. Cuando existen radicales repetidos no se nombran individualmente, sino que se utilizan los prefijos di-(2), tri-(3), tetra-(4), etc. Estos prefijos (y otros como sec- y terc-) no se tienen en cuenta a la hora de considerar el orden alfabético de radicales.

© ITES-Paraninfo

A.3.2. HIDROCARBUROS (RH)

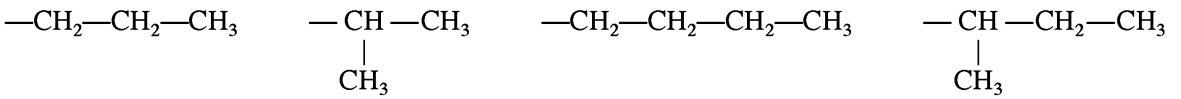
ALCANOS, HIDROCARBUROS SATURADOS

Los hidrocarburos (HC) saturados responden todos a la fórmula general C_nH_{2n+2}.

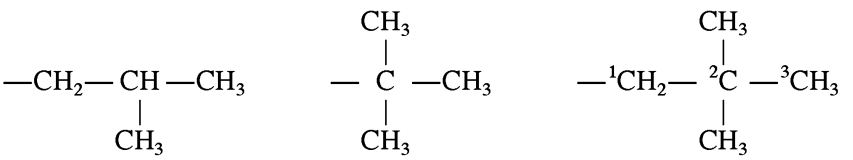
Para nombrar a los alcanos se anteponen los prefijos que señalan el número de átomos de carbono: **met-**(1), **et-**(2), **prop-**(3), **but-**(4), **pent-**(5), **hex-**(6), etc., a la terminación genérica **-ano**. Los radicales de los alcanos, radicales hidrocarbonados saturados o radicales alquilo, son los radicales típicos. Para nombrarlos se cambia la terminación **-ano** del hidrocarburo por **-ilo** (o -il):

$—CH_3$: **metilo** (de metano) $—CH_2—CH_3$: **etilo** (de etano)

Existen nombres vulgares, que es preciso conocer, para los radicales más sencillos:



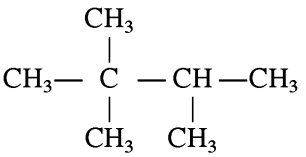
n-propilo (propilo) **isopropilo (butilo)** **n-butilo (butilo)** **sec-butilo**



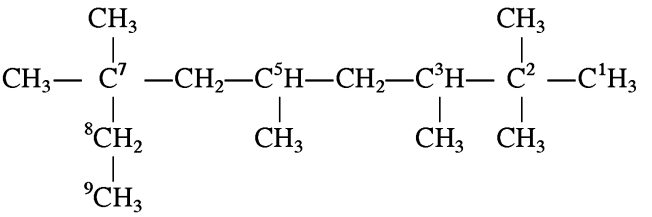
isobutilo **terc-butilo** **neopentilo**

Los radicales más complicados se nombran de acuerdo con la normativa sistemática, teniendo en cuenta que el «-C» del radical que «engancha» con la cadena principal ha de tener el localizador 1. En estos casos, el nombre del radical se pone entre paréntesis. Ejemplo: el nombre sistemático del radical neopentilo es 2,2-dimetilpropilo, y si hubiese un radical como ése en el C^5 de una cadena principal de 10 C el nombre podría ser 5-(2,2-dimetilpropil)-decano.

Ejemplos:



2,2,3-trimetilbutano

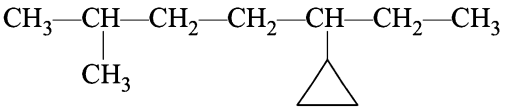


2,2,3,5,7,7-hexametilnonano

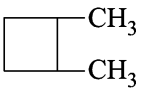
CICLOALCANOS

Se nombran igual que alcanos, pero precedidos de la palabra **ciclo-**. Según convenga, se pueden nombrar como compuestos de cadena abierta con radicales cíclicos o como ciclos con sustituyentes de cadena abierta:

© ITES-Paraninfo



2-metil-5-ciclopropilheptano



1,2-dimetilciclobutano

ALQUENOS Y ALQUINOS. HIDROCARBUROS INSATURADOS

Los alquenos (hidrocarburos insaturados) responden a la fórmula general C_nH_{2n}. Los alquinos (hidrocarburos insaturados) responden a la fórmula general C_nH_{2n-2}.

Los alquenos, hidrocarburos con dobles enlaces C═C, se nombran igual que los alcanos, cambiando la terminación -ano por **-eno**. La cadena principal ha de tener el mayor número de dobles enlaces (aunque sea más corta) y a éstos se les asignan los localizadores más bajos posibles, teniendo en cuenta que el doble enlace tiene preferencia sobre cualquier radical alquilo (ejemplo: $—C^2═C^3—$ quiere decir un doble enlace en posición 2).

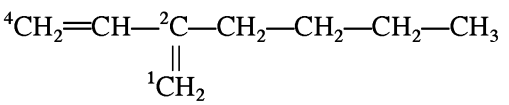
Lo anterior es también aplicable a los alquinos, hidrocarburos con triples enlaces C≡C, salvo que en este caso la terminación genérica que da nombre a la familia es **-ino.** Los HC insaturados más simples tienen nombres vulgares, consagrados por el uso:

$CH_2═CH_2$	$CH_2═CH—CH_3$	$CH≡CH$
Etileno (eteno)	**Propileno** (propeno)	**Acetileno** (etino)

Los radicales hidrocarbonados con doble y triple enlace son los radicales alquenilo y alquinilo, respectivamente. Los más sencillos tienen nombres vulgares que es preciso conocer:

$—CH═CH_2$	$—CH_2—CH═CH_2$	$—C≡CH$
Vinilo (etenilo)	**Alilo** (2-propenilo)	**Acetinilo** (etinilo)

Los HC con más de un doble (o triple) enlace se nombran como poli-enos (poli-inos), usando los prefijos: **di-**(2), **tri-**(3), **tetra-**(4), etc.:

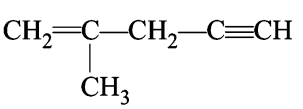


2-butil-1,3-butadieno

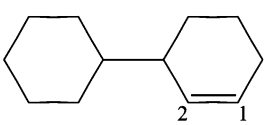
$CH≡C—CH_2—C≡CH$

1,4-pentadiino

Cuando existan dobles y triples enlaces en un mismo compuesto, se elige la cadena principal que contenga el mayor número de dobles y triples enlaces, procurando que a dichos enlaces les correspondan los localizadores más bajos posibles. Estos compuestos se nombran como: **alqueno**, **ino**, y en caso de conflicto a la hora de asignar localizadores o de elegir la cadena principal, tiene preferencia el doble sobre el triple enlace:



2-metil-1-penteno-4-ino

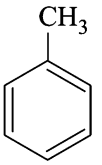


3-ciclohexil-[1]-ciclohexeno

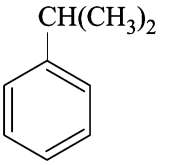
© ITES-Paraninfo

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

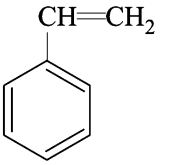
Los HC aromáticos o arenos (ArH), al contrario de los HC alifáticos (alcanos, alquenos y alquinos), se nombran generalmente usando nombres vulgares aceptados por la IUPAC. Esto es especialmente aplicable a los arenos policíclicos:



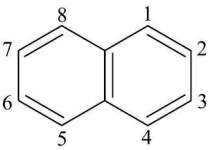
Tolueno
(metilbenceno)



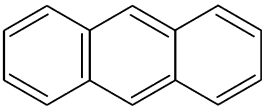
Cumeno
(isopropilbenceno)



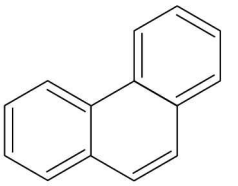
Estireno
(vinilbenceno)



Naftaleno

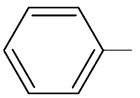


Antraceno

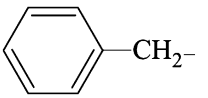


Fenantreno

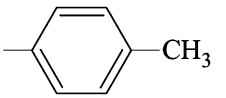
Los radicales aromáticos más corrientes son:



Fenilo (C_6H_5–)

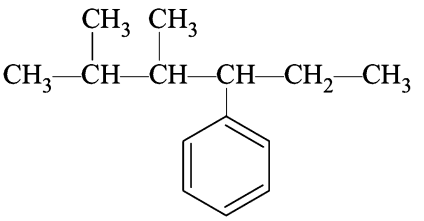


Bencilo



p-tolilo (o-, m-)

Los arenos sustituidos se pueden nombrar bien indicando primero el nombre del sustituyente (del radical) alifático y después el nombre del anillo aromático, o bien considerando la parte aromática como un radical más de una cadena principal de HC alifático (p. ej.: etilbenceno o feniletano). Esta segunda opción es la más adecuada cuando la cadena hidrocarbonada es más o menos compleja:

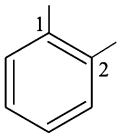


4-fenil, 2,3-dimetilhexano

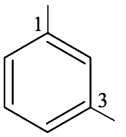
Los derivados del benceno disustituidos se nombran bien con localizadores 1,2, 1,3 o 1,4, o bien empleando los prefijos orto (o-), meta (m-) o para (p-), respectivamente. Cuando hay tres o

© ITES-Paraninfo

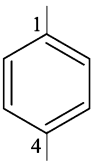
más sustituyentes en un anillo de benceno, se les debe asignar los localizadores más bajos posibles:



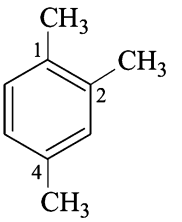
Orto (1,2)



Meta (1,3)



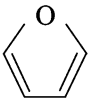
Para (1,4)



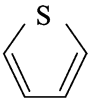
1,2,4-trimetilbenceno

COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS

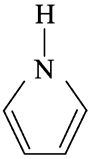
Los compuestos heterocíclicos o heterociclos son compuestos orgánicos de estructura cíclica, en muchos casos pertenecientes a la familia de compuestos aromáticos, en los que se ha sustituido alguno de los C de los vértices del ciclo por los heteroátomos: O, S o N. Aunque existe un procedimiento sistemático para nombrarlos, es conveniente conocer los nombres vulgares de los más sencillos:



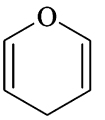
Furano



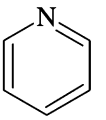
Tiofeno



Pirrol



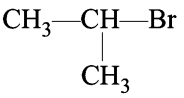
Pirano



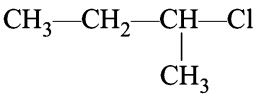
Piridina

A.3.3. DERIVADOS HALOGENADOS (RX, X = F, Cl, Br o I)

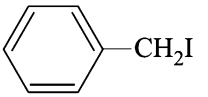
Los derivados halogenados (RX) se nombran, de manera general, considerando al halógeno X como un radical más. Los RX más sencillos, aquellos en los que la parte hidrocarbonada R es un radical conocido, se pueden nombrar también como **haluro de alquilo (o de arilo)**:



Bromuro de isopropilo
(2-bromopropano)



Cloruro de sec-butilo
(2-clorobutano)



Yoduro de bencilo
([1]-fenil,[1]-yodometano)

$CHCl_3$

Cloroformo
(triclorometano)

$CH_2{=}CH{-}Cl$

Cloruro de vinilo
([1]-cloroetileno)

© ITES-Paraninfo

A.3.4. FUNCIONES OXIGENADAS

ALCOHOLES (ROH), FENOLES (ArOH) Y ÉTERES (R-O-R′)

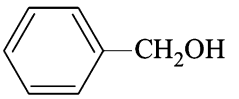
La nomenclatura para los alcoholes y fenoles consiste en nombrar el hidrocarburo del mismo número de átomos de carbono, terminado en **-ol** (por ejemplo, de metano, metanol: CH_3OH). De acuerdo con la normativa general, el grupo funcional debe tener el localizador más bajo posible. Como en el caso de los RX, los alcoholes sencillos también se pueden nombrar **alcohol** y el nombre del radical terminado en **-ico** (metanol o alcohol metílico):

CH_3CH_2OH
Etanol
Alc. etílico

$CH_3CHOHCH_3$
2-Propanol (isopropanol)
Alc. isopropílico

$CH_3CHOHCH_2CH_3$
2-Butanol
Alc. sec-butílico

$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$
2-Propen-1-ol
Alc. alílico



[1]-fenilmetanol
(Alc. bencílico)

Si existen varios grupos OH, se nombran como polioles. Los dioles con los dos grupos OH en C contiguos se nombran a veces como **glicoles:**

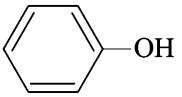
CH_2OHCH_2OH
1,2-etanodiol
Etilenglicol

$CH_2OHCHOHCH_2OH$
1,2,3-propanotriol
Glicerina o glicerol

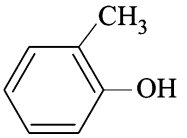
Cuando haya un grupo funcional con mayor prioridad que el OH, **nunca** se debe nombrar con la terminación **-ol**. En ese caso se trata de un compuesto que tiene un sustituyente hidroxi:

$CH_3CHOHCHO$
2-hidroxipropanal

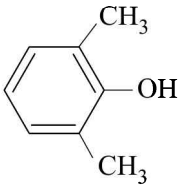
Los fenoles se nombran corrientemente mediante nombres no sistemáticos:



Fenol

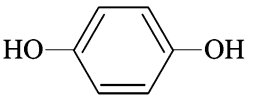


o-Cresol
o-metilfenol

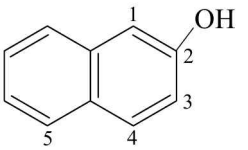


2,6-Xilenol
2,6-dimetilfenol

© ITES-Paraninfo



hidroquinona
(p-difenol)

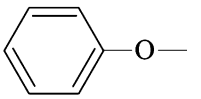


2-Naftol

Los radicales de alcoholes **RO—** y de fenoles **ArO—** se nombran respectivamente, **alcoxi-** (alquiloxi-) y **ariloxi-**. Algunos radicales sencillos son:

CH_3O—
Metoxi-

CH_3CH_2O—
Etoxi-



Fenoxi-

Los éteres sencillos se pueden nombrar bien como un hidrocarburo normal con un radical alcoxi (ariloxi), o bien nombrando primero los dos radicales hidrocarbonados unidos al —O— y después la palabra **éter**:

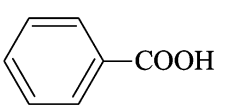
CH_3OCH_3	$CH_3OCH_2CH_3$	$C_6H_5OCH_2CH_3$
dimetiléter	**etil, metiléter**	**etil, feniléter**
metoximetano	**metoxietano**	**etoxibenceno**
		fenoxietano

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS (RCOOH) Y DERIVADOS

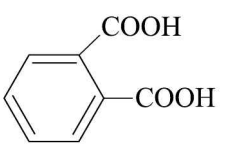
Los ácidos se nombran: **ácido** y a continuación el nombre del hidrocarburo del mismo número de átomos de C (contando el C de COOH) terminado en **-oico.** El C del grupo COOH siempre tiene el localizador 1. Cuando existen varios grupos ácido (poliácidos), o cuando el grupo carboxílico está unido directamente a un ciclo, se pueden nombrar también: **ácido** nombre del hidrocarburo (poli)**carboxílico.** De todas formas, un gran número de ácidos carboxílicos tienen nombres vulgares, aceptados por la I.U.P.A.C., que recuerdan su procedencia:

$HCOOH$	CH_3COOH	CH_3CH_2COOH
Ác. metanoico	**Ác. etanoico**	**Ác. propanocio**
Ác. fórmico	**Ác. acético**	**Ác. propiónico**
$CH_3CH_2CH_2COOH$	$COOHCOOH$	$CH_2{=}CHCOOH$
Ác. butanoico	**Ác. etanodioico**	**Ác. propen-[2]oico**
Ác. butírico	**Ác. oxálico**	**Ác. acrílico**

$CH_3CHOHCOOH$
Ác. 2-hidroxipropanoico
Ác. láctico



Ác. benzoico
Ác. bencenocarboxílico

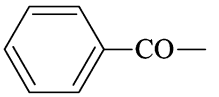


Ác. o-ftálico
Ác. o-bencenodicarboxílico

© ITES-Paraninfo

Los radicales de ácido (RCO-), radicales **acilo,** se nombran igual que los ácidos de los que proceden cambiando la terminación -oico por **-oilo** (o -ico por -ilo, carboxilo por carbonilo):

$CH_3—CO—$
Acetilo o etanoilo



Benzoilo o bencenocarbonilo

Los **ésteres** (RCOOR′) se nombran igual que las sales (RCOOM), cambiando la terminación -oico (-ico), del ácido del que provienen, por **-oato** (-ato) de alquilo (R′) o de metal (M):

$CH_3CH_2CH_2COONa$	$CH_3COOCH_2CH_3$	$HCOOCH(CH_3)_2$
Butanoato sódico	**Acetato de etilo**	**Formiato de isopropilo**

Los **anhídridos** (RCOOCOR′) se nombran: **anhídrido** y a continuación el nombre del ácido (si R═R′), o de los dos ácidos (RCOOH y R′COOH) de los que derivan:

$CH_3CH_2COOCOCH_2CH_3$	$CH_3COOCOCH_2CH_2CH_2CH_3$
Anhídrido propanoico (propiónico)	**Anhídrido acético, pentanoico**

Los **haluros de ácido** o **haluros de acilo** (RCOX) se nombran como su propio nombre indica: haluro (X) de acilo:

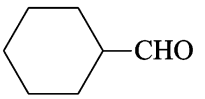
HCOBr	$CH_3CH(CH_3)CH_2COCl$
bromuro de formilo	**cloruro de 3-metilbutanoilo**

ALDEHÍDOS (RCHO) Y CETONAS (RCOR′)

Los aldehídos se llaman con el nombre del hidrocarburo del mismo número de átomos de carbono y la terminación **-al**. Los más sencillos se suelen nombrar también con un prefijo que indica el nombre del ácido carboxílico del mismo número de átomos de carbono y la terminación **-aldehído**:

HCHO	CH_3CHO	$C_6H_5—CHO$
Metanal **Formaldehído**	**Etanal** **Acetaldehído**	**Benzaldehído**

Cuando hay otro grupo con más prioridad que el —CHO de aldehido, o cuando el —CHO está unido a un ciclo, se suele nombrar el grupo funcional como un sustituyente **formilo** o **carbaldehído**:



Ciclohexanocarbaldehído
Formilciclohexano

$HOC—CH_2—CH_2—COOH$
Ác. 3-formilpropanoico

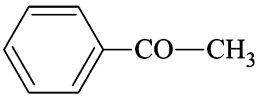
Las cetonas se pueden nombrar, bien como hidrocarburos con la terminación **-ona**, o bien, en los casos sencillos, nombrando los radicales (R y R′) unidos al grupo carbonilo —CO—, y finalmente la palabra **cetona.** El grupo —CO—, cuando no es el prioritario se nombra como **oxo**:

© ITES-Paraninfo

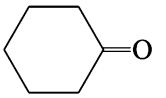
CH_3COCH_3
Acetona
Propanona
dimetilcetona

$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_3$
etilisopropilcetona
2-metil-3-pentanona

CH_3COCH_2COOH
Ác. 3-oxobutanoico



Acetofenona
(Fenilmetilcetona)



Ciclohexanona

A.3.5. FUNCIONES NITROGENADAS

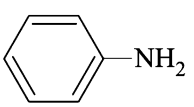
AMINAS (RNH_2) Y SALES DE AMONIO ($[R_4N]^+X^-$)

La nomenclatura más general para las aminas primarias (RNH_2) consiste en nombrar el hidrocarburo con el mismo esqueleto hidrocarbonado (R), terminado por la palabra **amina**. Las aminas secundarias (RNHR′) y terciarias (RR′NR″) se nombran como N-alquil(R′)- o N,N-alquil(R′), alquil(R″) y a continuación el nombre de la amina (nombre del hidrocarburo de la cadena principal, R, terminado en amina). Las aminas más simples se nombran a veces indicando primero el nombre de los radicales unidos al N y acabando con la palabra **amina**:

$(CH_3)_3N$
trimetilamina

$(CH_3)_2CHNH_2$
isopropilamina
2-propanoamina

$CH_3CH_2CH_2CH_2NHCH_3$
N-metil,1-butanoamina



Anilina o Aminobenceno

$CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_2$
Dimetil, n-propilamina
(N,N-dimetil,1-propanoamina)

Cuando hay otro grupo funcional prioritario —NH_2 se nombra como un radical amino y —NHR como un radical alquil (R) amino:

$CH_3CH(NH_2)COOH$
Ác. 2-aminopropanoico

$CH_3CH_2CH(NHCH_3)CH_2CHO$
3-metilaminopentanal

Las sales (normalmente haluros) de amonio ($[R_4N^+]X^-$), se nombran como **haluros (X) de alquil (R) amonio:**

$[(CH_3CH_2)_4N^+]I^-$
yoduro de tetraetilamonio

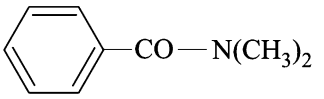
$[(CH_3CH_2)_2(CH_3)_2N^+]Cl$
cloruro de dietil, dimetilamonio

© ITES-Paraninfo

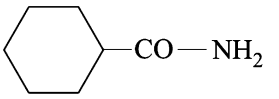
AMIDAS ($RCONH_2$)

Para nombrar a las amidas sencillas se cambia la terminación -oico o -ico del ácido carboxílico con el mismo esqueleto carbonado en la cadena principal por **-amida**. Las amidas con sustituyentes en el nitrógeno (RCONHR′ y RCONR′R″) se nombran como N-alquil(R′) amida o N,N-alquil(R′), alquil(R″) amida. A veces se emplea la expresión **carboxamida** para nombrar al grupo —$CONH_2$:

$CH_3CONHCH_2CH_3$
N-etilacetamida
N-etiletanamida



N,N-dimetilbenzamida



Ciclohexanocarboxamida

NITRILOS (RCN) Y NITRODERIVADOS (RNO_2)

Los nitrilos sencillos pueden nombrarse de varias formas:

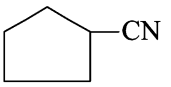
a) Como cianuros de alquilo (o de arilo).

b) Añadiendo la terminación **-nitrilo** al nombre del hidrocarburo del mismo número de átomos de carbono (contando el C de —CN).

c) Con un prefijo que indica el nombre del ácido carboxílico con el mismo esqueleto hidrocarbonado y la terminación **-nitrilo**.

Cuando la función está unida a un ciclo se emplea la expresión **carbonitrilo** para referirse al grupo —CN, pero cuando haya otro grupo funcional prioritario se recomienda nombrarlo como un radical **ciano**:

CH_3CN
Acetonitrilo
Etanonitrilo

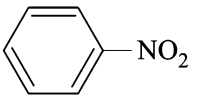


Ciclopentanocarbonitrilo

$CH_3CH(CN)COOH$
Ác. 2-cianopropanoico

Los nitroderivados se nombran considerando a la agrupación —NO_2 como un radical más:

$CH_3CH_2CH_2NO_2$
1-nitropropano



Nitrobenceno

A.3.6. FUNCIONES CON AZUFRE

Existen funciones con azufre que son homólogas de otras funciones oxigenadas. Para nombrarlas se utiliza la misma nomenclatura que para las funciones con oxígeno, con la partícula **-tio-,** siendo las terminaciones genéricas:

Tioalcohol (RSH): **-tiol**

Tiocetona (RCSR′): **-tiona**

Tioaldehído (RCHS): **-tial**

Tioácido (RCSOH, RCSSH): **-tioico, -ditioico**

© ITES-Paraninfo

CH_3CHS	$CH_3CSCH_2CH_3$	CH_3CH_2CSOH
Etanotial	**2-butanotiona**	**Ác. propanotioico**

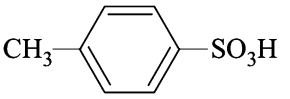
Tioles (RSH) y tioéteres (RSR′)

Como ya se ha indicado, los tioalcoholes se nombran como alcoholes, cambiando el sufijo -ol por -tiol. Cuando la función no es la principal, —SH se nombra como radical **mercapto.** Los tioéteres sencillos (RSR′) se pueden nombrar: a) igual que los éteres, pero utilizando el término **tioéter;** b) como **sulfuros de alquilo** (R y R′) o incluso c) como **alquiltio** (así se llama al radical R′S-) hidrocarburos (R):

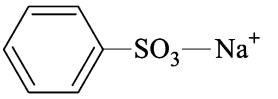
$HSCH_2CH_2CH_2SH$	$CH_3CH(CH_3)CH(SH)CHO$	$CH_3SCH_2CH_3$
1,3-propanoditiol	**2-mercapto,3-metilbutanal**	**etilmetiltioéter** **sulfuro de etilo y metilo** **metiltioetano**

Ácidos sulfónicos (RSO_3H)

Los ácidos sulfónicos (RSO_3H) se nombran: Ácido nombre del hidrocarburo(R)sulfónico:



Ac. p-metilbencenosulfónico

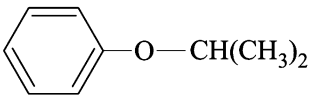


Bencenosulfonato sódico

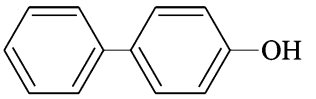
Problemas resueltos

Formular:

▶ A.3.1. Isopropilfenil éter

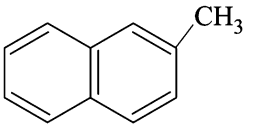


▶ A.3.2. p-fenilfenol



© ITES-Paraninfo

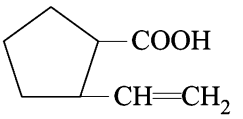
▶ A.3.3. 2-Metilnaftaleno



▶ A.3.4. Acetamida

$CH_3—CO—NH_2$

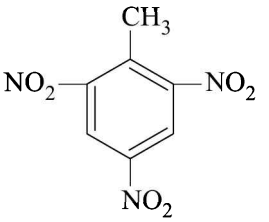
▶ A.3.5. Ác. 2-vinilciclopentanocarboxílico



▶ A.3.6. Ác. 2-propilbutanodioico

$HCOO—CH(CH_2—CH_2—CH_3)—CH_2—COOH$

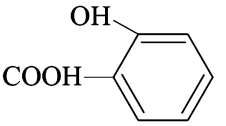
▶ A.3.7. 2,4,6-trinitrotolueno



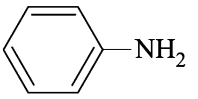
▶ A.3.8. Formiato de tercbutilo

$H—COO—C(CH_3)_3$

▶ A.3.9. Ác. o-hidroxibenzoico



▶ A.3.10. Anilina



© ITES-Paraninfo

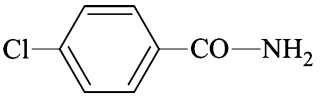
NOMBRAR:

▶ A.3.1.

$CH_3—COO—CH_3$

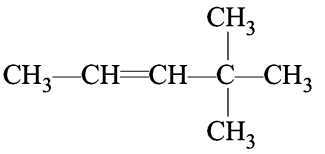
Acetato de metilo

▶ A.3.2.



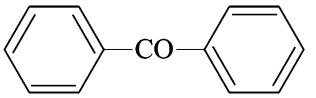
p-clorobenzamida

▶ A.3.3.



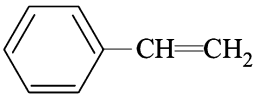
4,4-dimetil-2-penteno

▶ A.3.4.



Difenilcetona

▶ A.3.5.



Vinilbenceno (Estireno)

▶ A.3.6.

$CH_2OH—CHOH—CH_2OH$

1,2,3-propanotriol (Glicerina)

▶ A.3.7.

$HOOC—CH_2—COOH$

Ác. propanodioico

© ITES-Paraninfo

▶ A.3.8.

$$OHC—CH{=}CH—CHO$$

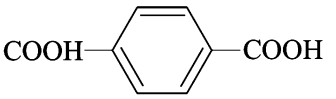
Butenodial

▶ A.3.9.

$$CH_3—O—CH_2—CH_3$$

Etil, metiléter (Éter metiletílico)

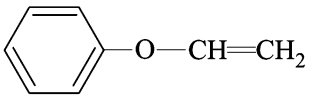
▶ A.3.10.



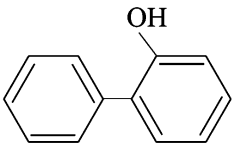
Ác. p-bencenodicarboxílico

FORMULAR:

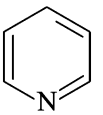
▶ A.3.1. Vinil, feniléter



▶ A.3.2. o-fenilfenol



▶ A.3.3. Piridina

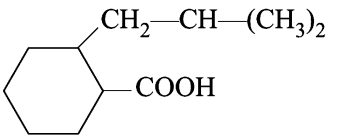


▶ A.3.4. N-metilacetamida

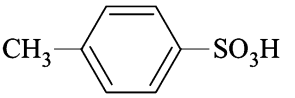
$$H_3C—CO—NH—CH_3$$

© ITES-Paraninfo

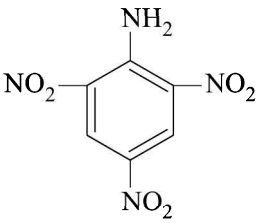
▶ A.3.5. Ác. 2-isobutilciclohexanocarboxílico



▶ A.3.6. Ác. p-metilbencenosulfónico



▶ A.3.7. 2,4,6-trinitroanilina



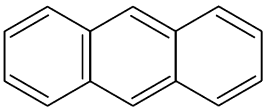
▶ A.3.8. Formiato de tercbutilo

$$HCOO—C(CH_3)_3$$

▶ A.3.9. Propanonitrilo

$$CH_3—CH_2—CN$$

▶ A.3.10. Antraceno



NOMBRAR:

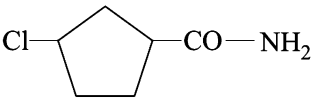
▶ A.3.1.

$$CH_3—CO—O—CO—CH_3$$

Anhídrido acético

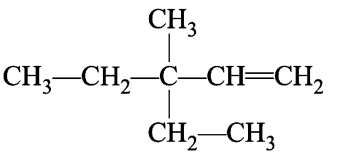
© ITES-Paraninfo

▶ A.3.2.



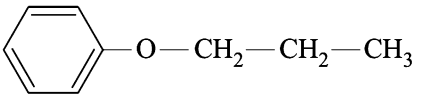
3-cloro-ciclopentanocarboxamida

▶ A.3.3.



3-etil-3-metil-1-penteno

▶ A.3.4.



Fenil, propiléter

▶ A.3.5. $Cl—CH{=}CH_2$

Cloruro de vinilo

▶ A.3.6. $CHO—CH_2—CH_2OH$

3-hidroxipropanal

▶ A.3.7. $CH_2{=}CH—COOH$

Ác. propenoico (Ác. acrílico)

▶ A.3.8. $CH_3—CH_2—CO—CH_2—Br$

1-bromo-2-butanona

▶ A.3.9. $CH_3—S—CH_2—CH_3$

Etilmetiltioéter

▶ A.3.10. $CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—COO—CH_3$

2-cloro-propanoato de metilo

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE

4

Tablas de termoquímica

e^-	0,0	0,0	65,3	
Aluminio				
Al(s)	0,0	0,0	28,3	24,4
Al(g)	330	286	164,4	21,4
Al^{3+}(ac)	−538	−491	−318	—
Al_2O_3(s, α)	−1676	−1582	50,9	79,0
AlF_3(s)	−1510	−1431	66,5	75,1
$AlCl_3$(s)	−704,2	−628,9	110,7	91,8
AlI_3(s)	−313,8	−300,8	159	98,7
$Al_2(SO_4)_3$(s)	−3440,8	−3100,1	239,2	259,4
$AlPO_4$(s)	−1733,9	−1601,2	90,8	93,2
$(CH_3)_3Al$(l)	−151	−10,0	209	155,6
Al_2SiO_5(s)	−2744,3	−2597,4	93,2	122,7
Antimonio				
Sb(s)	0,0	0,0	45,7	25,1
Sb_4O_6(s, cúbico)	−1440	−1268	221	—
Sb_4O_6(s, ortorrómbico)	−1417	−1253	246	202,7
Sb_2O_5(s)	−971,9	−829,3	125,1	—
H_3Sb(g)	145,11	147,7	232,7	41,0
$SbCl_3$(g)	−314	−301	337,7	76,7
$SbCl_3$(s)	−382,0	−323,7	184,1	107,9
Argón				
Ar(g)	0,0	0,0	154,7	20,8
Arsénico				
As(s, gris)	0,0	0,0	35,1	24,7
As(g)	288	261,1	174,1	20,9
As_4(g)	144	92,5	314	—
As_4O_6(s, octaédrico)	−1313,9	−1152,5	214	191,3
As_4O_6(s, monoclínico)	−1309,6	−1154,0	234	—
As_2O_5(s)	−924,9	−782,4	105,4	116,5
H_3As(g)	66,4	68,9	222,7	38,1
AsF_3(g)	−920,6	−905,7	289	65,6
AsF_3(l)	−956,3	−909,1	181,2	126,6

© ITES-Paraninfo

Azufre				
S(s, rómbico)	0,0	0,0	32,0	22,6
S(s, monoclínico)	0,3	—	—	—
S(g)	277,0	236,5	167,7	23,8
$S^{=}$(ac)	33,1	85,8	−14,6	—
$SO_3^{=}$(ac)	−486,6	−635,5	−29,3	
H_2S(ac)	−39,7	−27,8	121	
S_2(g)	128,5	79,3	228,1	32,5
S_8(g)	102,1	49,8	—	156,5
H_2S(g)	−20,6	−33,4	205,6	34,3
HS^-(ac)	−16,4	12,4	62,8	—
$SO_4^{=}$(ac)	−909,6	−744,6	20,1	—
HSO_4^-(ac)	−887	−755,9	131,8	—
SO_2(g)	−296,8	−300,1	248,1	39,8
$S^{=}$(g)	636	—	—	—
SO_3(g)	−395,7	−371,1	256,6	50,67
SO_3(l)	−441,0	−368,4	95,6	—
H_2SO_4(l)	−814,0	−690,1	156,9	138,9
SF_6(g)	−1209	−1105,4	291,7	97,3
Bario				
Ba(s)	0,0	0,0	62,8	28,1
Ba^{2+}(ac)	−537,6	−560,7	9,6	—
BaO(s)	−554	−525	70,4	47,8
BaO(s)	−554	−525	70,4	47,8
BaF_2(s)	−1215	−1165	96,4	71,2
$BaCl_2$(s)	−859	−810	123,7	75,1
$BaSO_4$(s)	−1473	−1362	132	101,8
$Ba(NO_3)_2$(s)	−992,1	−796,7	214	151,4
$BaCO_3$(s)	−1216	−1138	112	85,4
Berilio				
Be(s)	0,0	0,0	9,50	16,4
Be^{2+}(ac)	−390		−356	
BeO(s)	−609	−580	13,8	25,5
$BeCl_2$(s, α)	−490	−446	82,7	64,9
$BeSO_4$(s, tetrag.)	−1205,2	−1093,9	77,9	85,7

© ITES-Paraninfo

Bismuto				
$Bi(s)$	0,0	0,0	56,74	25,5
$Bi_2O_3(s)$	−573,9	−493,7	151,5	113,5
$BiCl_3(g)$	−256,7	−256,1	358,7	79,7
$BiCl_3(s)$	−379,1	−315,1	177,0	194,6
Boro				
$B(s)$	0,0	0,0	5,9	11,1
$B(g)$	560	516	153,3	—
$B_2O_3(s)$	−1273,5	−1194,4	54,0	62,9
$B_2H_6(g)$	36	86,6	232,0	56,9
$B_5H_9(l)$	42,7	171,7	184,2	151,1
$B_5H_9(g)$	73,2	174,9	275,8	96,8
$BF_3(g)$	−1136,0	−1119,4	254,3	50,5
$BCl_3(g)$	−403,8	−388,7	290,0	62,7
$BCl_3(l)$	−427	−387	206	107,1
$BBr_3(g)$	−205,6	−232,5	324,1	67,8
$BBr_3(l)$	−239,7	−238	229,7	—
Bromo				
$Br_2(l)$	0,0	0,0	152,2	75,7
$Br_2(g)$	30,9	3,14	245,3	36,0
$Br(g)$	111,9	82,4	174,9	20,8
$Br^-(ac)$	−121,5	−104,0	82,4	—
$BrO(g)$	125,8	108,2	237,4	32,1
$BrF_3(g)$	−255,6	−229,4	292,4	66,6
$BrF_5(g)$	−428,8	−350,6	320,1	99,6
Cadmio				
$Cd(s, \gamma)$	0,0	0,0	51,8	25,9
$Cd(g)$	111,9	77,3	167,6	20,8
$Cd^{2+}(ac)$	−75,9	−77,7	−73,2	—
$CdO(s)$	−258,1	−228	54,8	43,4
$CdCl_2(s)$	−391,5	−344,0	115,3	74,7
$CdCl_2H_2O(s)$	−688,4	−587,1	167,8	—
$CdBr_2(s)$	−316,2	−296,3	137,2	76,7
$CdI_2(s)$	−203	201,4	161,1	80,0
$CdS(s)$	−161,9	−156,6	64,9	55,2
$CdSO_4(s)$	−933,4	−822,8	123,0	99,6

© ITES-Paraninfo

Calcio				
Ca(s)	0,0	0,0	41,6	25,3
Ca(g)	193			
Ca^{2+}(ac)	−541,3	−552,8	−53,2	—
CaO(s)	−635,1	−603,5	38,1	42,8
$Ca(OH)_2$(s)	−986,1	−898,6	83,4	87,5
$CaCl_2$(s)	−796	−748	105	72,6
$CaSO_4$(s, α)	−1425,2	−1313,5	108	100,2
$CaSO_4$(s, β)	−1420,8	−1309,0	108	99,0
CaC_2(s)	−59,8	−64,9	70,0	62,72
$CaCO_3$(s, calcita)	−1206,9	−1128,8	92,9	81,9
(s, aragonito)	−1207,2	−1127,8	88,7	81,3
Carbono				
C(s, grafito)	0,0	0,0	5,7	8,5
C(s, diamante)	1,9	2,9	2,4	6,1
C(g)	716,7	671,3	158	20,8
CO(g)	−110,5	−137,1	197,6	29,1
CO_2(g)	−393,5	−394,4	213,7	37,1
CH_4(g)	−74,5	−50,8	186,1	35,3
C_2H_6(g)	−84,0	−32,9	229,5	52,6
C_3H_8(g)	−104,5	−23,4	269,9	73,6
n-C_4H_{10}(g)	−126,5	−17,1	310,1	97,4
n-C_5H_{12}(g)	−146,5	−8,4	348,9	120,2
n-C_5H_{12}(l)	−173,2	−9,6	263,3	—
C_5H_{12}(g) (2-metilbutano)	−153,8	−14,6	343,6	153,8
C_5H_{12}(g) (2,2-dimetilpropano)	−167,4	−15,2	306,4	—
n-C_6H_{14}(g)	−167,1	−0,3	388,4	143,1
n-C6H_{14}(l)	−198,6	−4,4	295,9	216
n-C_7H_{16}(g)	−187,5	8,0	427,8	166,0
n-C_7H_{16}(l)	−224,0	1,0	328,5	—
n-C_8H_{18}(g)	−208,5	16,4	466,7	189
n-C_8H_{18}(l)	−250,0	6,4	361,2	276
C_6H_{12}(l) (ciclohexano)	−156,3	26,7	204,4	157,7
C_2H_2(g)	228,0	209,2	200,8	43,9
C_2H_4(g)	52,2	68,1	219,5	43,6
C_3H_6(g)	20,2	62,7	266,9	64
C_6H_6(g)	82,9	129,7	269,2	81,6
C_6H_6(l)	49,0	124,7	172	132

© ITES-Paraninfo

Carbono (*continuación*)				
$CH_3C_6H_5(l)$	12,0	114,1	219,6	160
$CCl_3F(g)$	−268	−238	309,8	78,1
$CCl_3F(l)$	−301	−236,9	225,4	121,5
$CCl_2F_2(g)$	−478	−439	300,7	72,3
$CClF_3(g)$	−710	−653	285,2	66,9
$CF_4(g)$	−934,5	−879	261,5	61,1
$CCl_4(g)$	−97	−60,6	309,7	83,3
$CCl_4(l)$	−129,6	−65,3	216,4	131,8
$CH_3Cl(g)$	−82,0	−75,4	234,5	40,8
$CH_2Cl_2(g)$	−95,7	−65,9	270,1	51,0
$CH_2Cl_2(l)$	−124,1	−67,3	177,8	100
$CHCl_3(g)$	−105	−70,4	295,6	65,7
$CHCl_3(l)$	−135,1	−73,7	201,7	113,8
$C_2H_5Cl(g)$	−112,1	−60,5	275,9	62,8
$C_2Cl_4(l)$	−49	4,6	267	341
$CH_3CHO(g)$	−165,8	−128,9	250	57
$CH_3CHO(l)$	−191,5	−128,2	160	275
$HCOOH(l)$	−425,0	−361,4	129,0	99,0
$CH_3COOH(l)$	−484,3	−390	159,8	124
$CH_3OH(g)$	−201,6	−162,0	239,7	43,9
$CH_3OH(l)$	−239,1	−166,4	126,8	81,6
$C_2H_5OH(l)$	−277,1	−174,9	160,7	111,5
C_3H_7OH(g, 1-propanol)	−254,8	−165	—	—
C_3H_7OH(l, 1-propanol)	−302,7	−173	—	—
$COCl_2(g)$	−218	−205	283,4	57,7
$CS_2(g)$	116,7	67,2	237,7	45,4
$CS_2(l)$	89,0	65,3	151,3	75,7
$CO(NH_2)_2(s)$	−333,7	−196,8	104,6	93,1
$CO_3^{=}(ac)$	−675,2	−528	−56,4	—
$HCO_3^{-}(ac)$	−689,9	−587	92,9	—
$H_2CO_3(ac)$	−699,65	−623,08	187,4	—
Cesio				
$Cs(s)$	0,0	0,0	85,2	31,0
$Cs(g)$	78,78	51,21	175,49	
$Cs^{+}(ac)$	−258,0	−291,7	133,05	—
$CsCl(s)$	−442,7	−414,2	101,2	52,7
$CsBr(s)$	−405,7	−391,0	112	51,9
$CsI(s)$	−348	−342	123	51,9

© ITES-Paraninfo

Cloro				
$Cl_2(g)$	0,0	0,0	223	33,9
$Cl(g)$	121,3	105,7	165,1	21,8
$Cl^-(ac)$	−167,1	−131,3	56,2	—
$HCl(g)$	−92,3	−95,3	186,8	29,1
$ClF_3(g)$	−163	−123	281,5	63,8
$Cl_2O(g)$	80,3	97,9	266,1	45,4
$ClO_2(g)$	1023	120	256,7	42
Cobalto				
$Co(s, hex)$	0,0	0,0	30,0	24,8
$Co^{2+}(ac)$	−58	−54	—	—
$CoO(s)$	−237,9	−214,2	53	55,2
$Co_3O_4(s)$	−891	−774	102,5	123
$CoCl_2(s)$	−312,5	−269,9	109,2	78,5
Cobre				
$Cu(s)$	0,0	0,0	33,1	24,4
$Cu(g)$	338	298	166,3	20,8
$Cu^+(ac)$	71,7	50,0	40,6	—
$Cu^{2+}(ac)$	65,7	65,6	−99,6	—
$Cu_2O(s)$	−168,6	−146,0	93,1	63,6
$CuO(s)$	−157,3	−129,7	42,6	42,3
$CuCl(s)$	−137,2	−119,9	86,2	48,5
$CuCl_2(s)$	−220,1	−175,7	108,1	57,8
$Cu_2S(s, \alpha)$	−79,5	−86,2	120,0	76,1
$CuS(s)$	−53,1	−53,6	66,5	47,8
$CuSO_4(s)$	−771	−662	109,2	100
$CuSO_4 \cdot H_2O(s)$	−1085,8	−918,2	146	134
$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$	−1684,3	−1400,2	221	205
$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	−2279,7	−1880,1	300	280
Criptón				
$Kr(g)$	0,0	0,0	164	20,8
Cromo				
$Cr(s)$	0,0	0,0	23,8	23,4
$CrO_4^=(ac)$	−881,2	−727,8		—
$Cr_2O_7^=(ac)$	−1490	−1301	—	—
$Cr_2O_3(s)$	−1139	−1058	81,2	118,7
$CrCl_2(s)$	−395	−356	115,3	71,2
$CrCl_3(s)$	−556	−486	123	91,8

© ITES-Paraninfo

Estaño				
Sn(s, blanco)	0,0	0,0	51,2	27,2
Sn(s, gris)	−2,1	4,6	44,1	25,9
Sn(g)	301,2	266,3	168,4	21,3
Sn^{2+}(ac)	−8,8	−27,2	−17,0	—
SnO(s)	−285,9	−257,2	57,2	44,3
SnO_2(s)	−580,8	−519,7	52	52,7
$SnCl_4$(l)	−511,3	−440,2	258,6	165
SnH_4(g)	163	188	227,6	49,0
Estroncio				
Sr(s)	0,0	0,0	52,3	26
Sr^{2+}(ac)	−39	−27,4	122	
SrO(s)	−592	−562	54,4	45,0
SrF_2(s)	−1223	−1172	82,1	70,0
$SrCl_2$(s)	−829	−781	114,9	75,6
$SrSO_4$(s)	−1453	−1341	117	—
$SrCO_3$(s)	−1220	−1140	97,1	81,4
$Sr(NO_3)_2$(s)	−978,2	−780,2	194,6	149,9
Flúor				
F_2(g)	0,0	0,0	202,7	31,3
F(g)	79,4	62,3	158,6	22,7
F^-(ac)	−335,4	−282	−13,8	—
HF(g)	−273,3	−275,4	173,7	29,1
F_2O(g)	−23,0	−4,6	247,3	43,3
Fósforo				
P(s, blanco)	0,0	0,0	41,1	23,8
P(s, rojo)	−17,6	−12,1	22,8	21,3
P(g)	316,5	280,1	163,1	20,9
P_2(g)	144	104	218	32,0
P_4(g)	58,9	24,5	279,9	67,2
P_4O_{10}(s, hexagonal)	−3010	−2724	231,0	211,7
$HPO_4^=$(ac)	−1089,3	−1292,1	−33,5	
$H_2PO_4^-$(ac)	−1130,4	−1296,3	980,4	
PO_4^{3-}(ac)	−1019	−1277	−221,8	—
H_3P(g)	5,4	13,4	210,1	37,1
H_3PO_4(s)	−1279	−1119	110,5	106,1

© ITES-Paraninfo

Fósforo (*continuación*)				
$PCl_3(g)$	−287,0	−267,8	311,7	71,8
$PCl_3(l)$	−320	−272	217,1	—
$PCl_5(s)$	−443,5	—	—	—
$PCl_5(g)$	−374,9	−305,0	364,5	112,8
Galio				
Ga(s)	0,0	0,0	40,9	25,9
Ga(g)	272	239	168,9	25,4
Ga_2O_3(s, rómbico)	−1089	−998	85,0	92,1
Germanio				
Ge(s)	0,0	0,0	31,1	23,4
$GeF_4(g)$	−1190,2	−1150,0	302	81,8
$GeCl_4(l)$	−531,8	−462,8	245,6	—
$GeO_2(s)$	−580	−521	39,7	52,1
$GeH_4(g)$	90,8	113	217,0	45,0
Helio				
He(g)	0,0	0,0	126	20,8
Hidrógeno				
$H_2(g)$	0,0	0,0	130,6	28,8
H(g)	218	203,3	114,6	20,8
$H^+(ac)$	0,0	0,0	0,0	
$H_2O(g)$	−241,8	−228,6	188,7	33,6
$H_2O(l)$	−285,8	−237,2	69,9	75,3
$H_2O_2(g)$	−136,3	−105,6	232,6	43,1
$H_2O_2(l)$	−187,8	−120,4	109,6	89,1
$OH^-(ac)$	−230	−157,3	—	—
Hierro				
Fe(s)	0,0	0,0	27,3	25,1
Fe(g)	415	371	180,4	25,7
$Fe^{2+}(ac)$	−89,1	−78,9	−137,7	—
$Fe^{3+}(ac)$	−48,5	−4,6	−315,9	—
Fe_2O_3(s, hematita)	−824	−742	87,4	103,9
Fe_3O_4(s, magnetita)	−1118	−1015	146	143,4
$FeCl_2(s)$	−341,6	−302,2	118	76,7

© ITES-Paraninfo

Hierro (*continuación*)				
$FeCl_3(s)$	−399	−334	142	96,7
$FeSO_4(s)$	−928,4	−820,9	108	100,6
$FeCO_3$(s, siderita)	−747,7	−674,0	92,9	82,0
Indio				
In(s)	0,0	0,0	57,8	26,7
In(g)	236,7	208,7	173,7	20,8
$In_2O_3(s)$	−925,8	−830,7	104,2	92
Litio				
Li(s)	0,0	0,0	29,1	23,4
Li(g)	161	122,2	138,7	20,9
Li^+(ac)	−278,5	−292,6	13,4	—
LiBr(s)	−350,3	−339,9	69,0	
LiI(s)	−271,1	−268		—
LiH(s)	−90,4	−70	24,7	34,7
LiOH(s)	−487,4	−441,4	42,8	49,8
LiF(s)	−618,2	−584,9	35,7	41,8
LiCl(s)	−408,6	−384,3	59,3	50,2
$Li_2CO_3(s)$	−1215,5	−1132,6	90,4	97,5
Magnesio				
Mg(s)	0,0	0,0	32,7	24,9
Mg(g)	147,1	113,1	148,5	20,8
Mg^{2+}(ac)	−467	−455,6	−138,1	—
MgO(s)	−601,5	−569,2	27,0	37,2
$Mg(OH)_2(s)$	−924,5	−833,6	63,2	77,0
$MgF_2(s)$	−1124	−1071	57,2	61,6
$MgCl_2(s)$	−641,3	−591,8	89,6	71,4
$MgCl_2 \cdot H_2O(s)$	−966,6	−861,8	137	115,3
$MgCl_2 \cdot 2H_2O(s)$	−1279,7	−1118,1	180	159,2
$MgCl_2 \cdot 4H_2O(s)$	−1899,0	−1623,5	264	241,4
$MgCl_2 \cdot 6H_2O(s)$	−2499,0	−2115,0	366	315,0
$MgSO_4(s)$	−1285	−1171	91,6	96,5
$Mg_2Si(s)$	−77,8	−75,3	75	73,6
$Mg(NO_3)_2(s)$	−790,7	−590	164	141,9
$MgCO_3$(s, magnesita)	−1096	−1012	65,7	75,5
$MgNi_2(s)$	−55,2	−54,0	88,7	73,3

© ITES-Paraninfo

Manganeso				
Mn(s, α)	0,0	0,0	32,0	26,3
Mn^{2+}(ac)	−220,7	−228		—
MnO_4^-(ac)	−541	−447	195,4	—
$KMnO_4$(s)	−837	−737	171,7	117,6
MnO(s)	−385,2	−362,9	59,7	45,4
MnO_2(s)	−520,0	−465,2	53,1	54,1
Mn_2O_3(s)	−959	−881	110	107,7
$MnCl_2$(s)	−481,3	−440,5	118,2	72,9
$MnSO_4$(s)	−1065,3	−957,4	112	100,5
$MnCO_3$(s)	−894	−817	85,8	81,5
$Mn(OH)_2$(s)	−693,7	−610,4	88,3	
Mercurio				
Hg(l)	0,0	0,0	75,9	28
Hg(g)	61,4	31,9	174,9	20,8
Hg^{2+}(ac)	170,2	164,4	−32,2	—
Hg_2^{2+}(ac)	166,8	153,6	84,5	—
HgO(s, rojo, ortorrómb.)	−90,8	−58,6	70,3	44,1
HgO(s, amarillo)	90,5	−58,4	71,1	—
Hg_2Cl_2(s)	−265,5	−210,8	192	101,7
$HgCl_2$(s)	−224,3	−178,7	146	76,6
$HgCl_4^{2-}$(ac)	−554	−447	—	—
HgS(s, rojo)	−58,2	−50,6	82,4	48,4
HgS(s, negro)	−53,6	−47,7	88,3	—
Hg_2SO_4(s)	−743,4	−626,2	200,7	132,0
Molibdeno				
Mo(s)	0,0	0,0	28,7	24,1
MoO_2(s)	−589	−533	46,3	56,0
MoO_3(s)	−745	−668,0	77,7	75,0
MoS_2(s)	−235	−226	62,6	63,6
MoF_6(l)	−1585,5	−1473,1	259,7	169,8
MoF_6(g)	−1557,7	−1472,3	350,4	120,6
Neón				
Ne(g)	0,0	0,0	146,2	20,8

© ITES-Paraninfo

Níquel				
$Ni(s)$	0,0	0,0	29,9	26,1
$Ni^{2+}(ac)$	−54	−46	—	—
$Ni(NH_3)_6^{2+}(ac)$	−630	−256	—	—
$NiO(s)$	−239	−212	38,0	44,3
$NiS(s)$	−82,0	−79,5	53,0	47,1
$NiCl_2(s)$	−305,3	−259,06	97,7	71,7
$NiSO_4(s)$	−872,9	−760	92	138
$NiSO_4 \cdot 6H_2O(s)$	−2682,8	−2225,0	334,5	327,9
Nitrógeno				
$N_2(g)$	0,0	0,0	191,5	29,1
$N(g)$	472,7	455,5	153,2	20,8
$N^{3-}(g)$	146			
$NO(g)$	90,2	86,6	210,6	29,8
$NO_2(g)$	33,2	51,3	239,9	37,2
$N_2O(g)$	82,0	104,2	219,7	38,5
$N_2O_4(g)$	9,2	97,8	304,2	77,3
$N_2O_4(l)$	−19,5	97,4	209,2	142,7
$N_2O_5(g)$	11,3	115	355,6	84,5
$N_2O_5(s)$	−43,1	114	178,7	143,1
$NH_3(ac)$	−80,83	−26,6	110	
$NH_3(g)$	−45,94	−16,44	192,7	35,06
$NO_2^-(ac)$	−106	−34,5	125	
$NO_3^-(ac)$	−207,4	−111,5	146	—
$NH_4^+(ac)$	−133,3	−79,5	112,8	—
$HNO_3(l)$	−174,1	−80,8	155,6	109,9
$NH_4NO_3(s)$	−365,6	−184,0	151,1	139
$NH_4Cl(s)$	−314,4	−202,9	94,6	84,1
$N_2H_4(g)$	95,4	159,3	238,4	49,6
$N_2H_4(l)$	50,6	149,2	121,2	98,9
Oro				
$Au(s)$	0,0	0,0	47,4	25,42
$AuCl_4^-(ac)$	−322	−235,2	—	—
$Au(CN)_2^-(ac)$	242	286	—	—
$Au_2O_3(s)$	80,75	163,2	—	—

© ITES-Paraninfo

Oxígeno				
$O_2(g)$	0,0	0,0	205	29,3
$O(g)$	249,2	231,7	160,9	21,9
$O^{=}(g)$	908			
$O_3(g)$	142,7	163,2	238,8	39,2
Plata				
$Ag(s)$	0,0	0,0	42,6	25,4
$Ag(g)$	284,9	246,0	172,9	20,8
$Ag^{+}(ac)$	105,7	77,1	72,8	—
$AgCl_2^{-}(ac)$	−245	−215	—	—
$Ag(NH_3)_2^{+}(ac)$	−111,3	−17,2	—	—
$Ag(CN)_2^{-}(ac)$	270	305	—	—
$AgCl(s)$	−127,1	−109,8	96,2	50,8
$AgBr(s)$	−100,6	−97,1	107,1	52,4
$AgI(s)$	−62,3	−66,7	115,5	56,8
$Ag_2S(s, \alpha$, ortorrómb.)	−32,6	−40,7	144,0	76,5
$Ag_2S(s, \beta)$	−29,4	−39,5	150,6	—
$Ag_2SO_4(s)$	−715,6	−618,4	200,9	131,6
$AgNO_3(s)$	−124,3	−33,4	140,6	93,1
$Ag_2CO_3(s)$	−505,9	−436,8	167	112,3
$Ag_2CrO_4(s)$	−731,7	−641,8	218	142,3
Plomo				
$Pb(s)$	0,0	0,0	64,8	26,4
$Pb(g)$	195,2	162,3	175,3	20,8
$Pb^{2+}(ac)$	−1,7	−24,4	10,5	—
$PbO(s$, rojo)	−219,5	−189,8	67,8	45,8
$PbO(s$, amarillo)	−217,3	−187,9	68,7	45,8
$PbO_2(s)$	−277,4	−217,4	68,6	64,6
$Pb_3O_4(s)$	−718,4	−601,2	211,3	146,9
$PbF_2(s)$	−664,0	−617,1	110,5	—
$PbCl_2(s)$	−359,4	−314,2	136,0	—
$PbBr_2(s)$	−279	−261,9	161,5	80,1
$PbI_2(s)$	−175,5	−173,6	174,8	77,4
$PbS(s)$	−100	−98,7	91,2	49,5
$Pb(NO_3)_2(s$, monoclín)	478,2	624,7	148,1	—
$PbSO_4(s)$	−919,9	−813,1	148,5	103,2
$PbCO_3(s)$	−699,1	−625,5	131	87,4
$PbC_2O_4(s)$	−851,4	−750,2	146	105,4

© ITES-Paraninfo

Potasio				
K(s)	0,0	0,0	64,7	29,3
K(g)	89,6	—	160,2	—
K^+(ac)	−252,2	−282,5	102,3	—
K_2O(s)	−361,5	−322,2	—	—
KH(g)	125,5	105,0	198	—
KOH(s)	−424,8	−379,1	78,9	—
KF(s)	−567,3	−537,8	66,6	49,0
KCl(s)	−436,7	−408,6	82,6	51,5
$KClO_3$(s)	−392,8	−292,6	143,0	100,4
$KClO_4$(s)	−432,7	−303,2	151	110,2
KBr(s)	−393,8	−380,1	95,9	53,6
KI(s)	−327,9	−324,4	106,1	55,2
K_2SO_4(s)	−1438,0	−1319,7	175,6	130,1
KNO_3(s)	−494,6	−394,6	133,1	96,2
Rubidio				
Rb(s)	0,0	0,0	76,8	30,5
Rb(g)	79,5	—	170	—
Rb^+(ac)	−251,1	−283,6	121,5	—
RbF(s)	−558	—519	—	52,7
RbCl(s)	−435,4	−407,8	95,9	52,4
Selenio				
Se(s, negro, hexagonal)	0,0	0,0	42,4	25,4
Se(g)	227,1	187,1	176,6	20,8
Se_2(g)	146,0	96,2	252	35,4
SeF_6(g)	−1117,1	−1016,7	313,8	110,5
Silicio				
Si(s)	0,0	0,0	18,8	20,1
Si(g)	450	—	167,9	—
SiO_2(s, cuarzo)	−910,7	−856,3	41,5	44,4
SiO_2(s, cristobalita)	−909,5	−855,9	42,7	44,2
SiH_4	34,3	56,9	204,5	42,8
Si_2H_6(g)	80,3	127,2	272,5	80,8
SiF_4(g)	−1615,0	−1572,8	282,7	73,6
$SiCl_4$(l)	−687,0	−619,9	239,7	145
SiC(s, cúbico)	−65,3	−62,8	16,6	26,9
SiC(s, hexagonal)	−62,8	−60,2	16,5	26,7

© ITES-Paraninfo

Sodio				
Na(s)	0,0	0,0	51,3	28,2
Na(g)	108,4	76,6	153,6	20,8
Na^+(ac)	−240,3	−261,9	58,6	—
Na_2O(s)	−417	−376,6	72,8	68,2
Na_2O_2(s)	−511,7	−451,0	104	—
NaOH(s)	−425,6	−379,7	64,5	59,5
NaF(s)	−573,7	−546,3	51,3	46,0
NaCl(s)	−411,2	−384,3	72,5	49,8
NaBr(s)	−361,1	−349,1	87,2	52,3
NaI(s)	−287,8	−282,4	98,5	—
Na_2SO_4(s)	−1387,1	−1269,4	149,5	127,3
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$(s)	−4328	−3647	592	587,4
$NaNO_3$(s)	−467,9	−367,1	116,5	93,1
Na_2CO_3(s)	−1131,4	−1048,1	136,0	110,5
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$(s)	−4083,6	−3426,3	542,2	535,6
$NaHCO_3$(s)	−947,7	−850,2	102,1	87,6
Talio				
Tl(s)	0,0	0,0	64,2	26,3
Tl(g)	181,2	147,4	180,8	20,8
TlCl(s)	−204,1	−184,9	111,3	50,9
$TlNO_3$(s)	−243,9	−152,5	160,7	99,5
Teluro				
Te(s)	0,0	0,0	49,7	−25,5
TeO_2(s)	−322,6	−270,3	79,5	—
TeF_6(g)	−1318	—	—	—
Titanio				
Ti(s, α)	0,0	0,0	30,6	25,0
Ti(g)	469	423	100,2	—
TiO_2(s, rutilo)	−994,2	−939	50,3	55,0
TiO_2(s, anatasa)	−940	−884	49,9	55,5
$TiCl_4$(l)	−804	−737	252,3	145
$TiCl_4$(g)	−763	−726	353,3	95,4
$TiCl_3$(s, α)	−721	−654	140	97,2
$TiBr_4$(s)	−616,7	−589,5	244	131,5
$TiBr_3$(s)	−548,5	−523,8	177	101,7
TiI_4(s)	−375,7	−371,5	249	125,6

© ITES-Paraninfo

Uranio				
$U(s)$	0,0	0,0	50,2	27,6
$UO_2(s)$	−1085	−1032	77,0	64,0
$UO_3(s)$	−1224	−1146	96,7	—
$U_3O_8(s)$	−3575	−3370	282,6	—
$UF_6(g)$	−2112,9	−2029,2	379,7	—
Vanadio				
$V(s)$	0,0	0,0	28,9	24,9
$V_2O_3(s)$	−1228	−1139	98,3	103,2
$V_2O_4(s)$	−1427,2	−1318,4	103	117,0
$V_2O_5(s)$	−1550,6	−1419,6	131	127,7
$VO_2^+(ac)$	−650	−587	—	—
$VO^{2+}(ac)$	−487	−446	—	—
$VO_3^-(ac)$	−888	−784	—	—
$HVO_4^=(ac)$	−1159	−975	—	—
$VOCl_3(l)$	−735	−669	244	—
$VOCl_3(g)$	−696	−659,3	344,2	89,9
Wolframio				
$W(s)$	0,0	0,0	32,6	24,3
$W(g)$	843,5	801,7	173,8	—
$WO_2(s)$	−589,7	−533,9	50,5	56,1
$WO_3(s)$	−847,9	−764,1	75,9	73,8
$WF_6(l)$	−1747,7	−1631,5	251,5	—
$WF_6(g)$	−1721,7	−1632,2	341,0	119
Xenón				
$Xe(g)$	0,0	0,0	169,6	20,8
$XeF_4(s)$	−261	—	—	—
Yodo				
$I_2(s)$	0,0	0,0	116,1	54,4
$I_2(g)$	62,4	19,4	260,6	36,8
$I(g)$	106,8	70,2	180,6	20,9
$I^-(ac)$	−56,9	−51,9	109,4	—
$IO_3^-(ac)$	−221	−128	117,2	—
$HI(g)$	26,4	1,6	206,5	29,3

© ITES-Paraninfo

Zinc				
$Zn(s)$	0,0	0,0	41,6	25,4
$Zn(g)$	130,4	94,9	160,9	20,8
$Zn^{2+}(ac)$	−153,4	−147,2	−112,1	—
$ZnSO_4(s)$	−982,8	−874,5	119,7	117,2
$ZnCO_3(s)$	−813,0	−731,9	82,4	79,9
$ZnO(s)$	−350,5	−320,5	43,6	40,3
$ZnF_2(s)$	−764	−713,4	73,7	65,6
$ZnCl_2(s)$	−415	−369,4	111,5	71,3
$ZnBr_2(s)$	−328,7	−312,1	138,5	—
$ZnI_2(s)$	−208,0	−209,0	161,1	—
ZnS(s, blenda)	−206,0	−201,3	57,7	46,0
Zirconio				
$Zr(s)$	0,0	0,0	39,0	25,4
ZrO_2(s, monoclínico)	−1100,6	−1042,8	50,4	56,2
$ZrCl_4(s)$	−980,5	−890	182	119,8
$ZrCl_4(g)$	−870	−836	368	98,3
ZrF_4(s, monoclínico)	−1911	−1810	105	103,7
$ZrF_4(g)$	−1674	−1636	319	87,4
$ZrSiO_4(s)$	−2033	−1919	84,1	98,7

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE

5

Tablas de pK_a, E_o y K_{ps}

TABLA I. POTENCIALES ACEPTORES (pK_a) DE PARES ÁCIDO/BASE ORDENADOS POR pK_a

$HClO_4$	ClO_4^-	<0
$HClO_3$	ClO_3^-	<0
$HBrO_3$	BrO_3^-	<0
HNO_3	NO_3^-	<0
HI	I^-	<0
HBr	Br^-	<0
HCl	Cl^-	<0
H_2SO_4	HSO_4^-	<0
H_2SeO_4	$HSeO^-$	<0
$H_5P_3O_{10}$	$H_4P_3O_{10}^-$	<0
H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	$-0,2$
H_3O^+	H_2O	0
$H_2S_2O_3$	$HS_2O_3^-$	0,6
HIO_3	IO_3^-	0,77
$H_4P_2O_7$	$H_3P_2O_7^-$	0,8
$HNCS$	NCS^-	0,9
HSO_3NH_2	$SO_3NH_2^-$	0,99
$H_4P_3O_{10}^-$	$H_3P_3O_{10}^{2-}$	1,0
H_3PO_2	$H_2PO_2^-$	1,23
H_3PO_3	$H_2PO_3^-$	1,5
H_5IO_6	$H_4IO_6^- + IO_4^-$	1,58
$HS_2O_3^-$	$S_2O_3^{2-}$	1,6
$HSeO_4^-$	SeO_4^{2-}	1,70
H_2SO_3	HSO_3^-	1,91
$HClO_2$	ClO_2^-	1,95
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,99
$HP_3O_9^{2-}$	$P_3O_9^{3-}$	2,05
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2,15
$H_3P_2O_7^-$	$H_2P_2O_7^{2-}$	2,2
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	2,2
H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	2,24
H_2SeO_3	$HSeO_3$	2,27
$H_3P_3O_{10}^{2-}$	$H_2P_3O_{10}^{3-}$	2,5
H_2Te	HTe^-	2,64
HNO_2	NO_2^-	3,15
HF	F^-	3,17
$HOCN$	OCN^-	3,48

© ITES-Paraninfo

TABLA I. POTENCIALES ACEPTORES (pK_a) DE PARES ÁCIDO/BASE ORDENADOS POR pK_a (*Continuación*)

H_2Se	HSe^-	3,89
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	4
HN_3	N_3^-	4,65
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	4,74
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	4,89
N_2H_2OH	N_2HOH^-	5,96
H_2S_4	HS_4^-	6,3
H_2CO_3	HCO_3^-	6,35
$HCrO_4^-$	CrO_4^{2-}	6,51
$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	6,7
$H_2PO_3^-$	HPO_3^{2-}	6,79
$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	6,96
H_2S	HS^-	7,02
HSO_3^-	SO_3^{2-}	7,18
$H_2N_2O_2$	$HN_2O_2^-$	7,18
$HClO$	ClO^-	7,2
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7,2
$HSeO_3^-$	SeO_3^{2-}	7,31
H_6TeO_6	$H_5TeO_6^-$	7,66
$N_2H_5^+$	N_2H_4	7,98
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_3(OH)]^+$	8,00
$HBrO$	BrO^-	8,63
H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	9,1
H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	9,14
HCN	CN^-	9,21
NH_4^+	NH_3	9,24
$HP_3O_{10}^{4-}$	$P_3O_{10}^{5-}$	9,25
$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	9,40
$H_2P_3O_{10}^{3-}$	$HP_3O_{10}^{4-}$	9,54
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,33
HIO	IO^-	10,64
HTe^-	Te^{2-}	11
$H_5TeO_6^-$	$H_4TeO_6^{2-}$	11,0
H_2WO_4	WO_4^{2-}	11,30
$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	11,50
$HN_2O_2^-$	$N_2O_2^{2-}$	11,54
H_2O_2	HO_2^-	11,65

© ITES-Paraninfo

TABLA I. POTENCIALES ACEPTORES (pK_a) DE PARES ÁCIDO/BASE ORDENADOS POR pK_a (*Continuación*)

HSe^-	Se^{2-}	12
$H_2AsO_3^-$	$HAsO_3^{2-}$	12,1
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12,35
HBO_3^{2-}	BO_3^{3-}	12,74
$[Ca(H_2O)_x]^{2+}$	$Ca(H_2O)_{x-1}(OH)]^+$	13
$HAsO_3^{2-}$	AsO_3^{3-}	13,4
HBO_3^{2-}	BO_3^{3-}	13,8
HS^-	S^{2-}	13,9
H_2O	OH^-	14
OH^-	O^{2-}	36

TABLA II. POTENCIALES ACEPTORES (pK_a) DE PARES ÁCIDO/BASE ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	4,89
H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	2,24
$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	6,96
$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	11,50
H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	9,1
$H_2AsO_3^-$	$HAsO_3^{2-}$	12,1
$HAsO_3^{2-}$	AsO_3^{3-}	13,4
H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	9,14
HBO_3^{2-}	BO_3^{3-}	12,74
HBO_3^{2-}	BO_3^{3-}	13,8
HBr	Br^-	<0
HBrO	BrO^-	8,63
$HBrO_3$	BrO_3^-	<0
H_2CO_3	HCO_3^-	6,35
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,33
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	4,74
HCN	CN^-	9,21
HOCN	OCN^-	3,48
HNCS	NCS^-	0,9

© ITES-Paraninfo

TABLA II. POTENCIALES ACEPTORES (pK_a) DE PARES ÁCIDO/BASE ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE (*Continuación*)

$[Ca(H_2O)_x]^{2+}$	$Ca(H_2O)_{x-1}(OH)]^+$	13
HCl	Cl^-	<0
$HClO$	ClO^-	7,2
$HClO_2$	ClO_2^-	1,95
$HClO_3$	ClO_3^-	<0
$HClO_4$	ClO_4^-	<0
H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	$-0,2$
$HCrO_4^-$	CrO_4^{2-}	6,51
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	4
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_3(OH)]^+$	8,00
HF	F^-	3,17
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(H_20)_5(OH)]^{2+}$	2,2
HI	I^-	<0
HIO	IO^-	10,64
HIO_3	IO_3^-	0,77
H_5IO_6	$H_4IO_6^- + IO_4^-$	1,58
HN_3	N_3^-	4,65
HNO_2	NO_2^-	3,15
HNO_3	NO_3^-	<0
$H_2N_2O_2$	$HN_2O_2^-$	7,18
$HN_2O_2^-$	$N_2O_2^{2-}$	11,54
N_2H_2OH	N_2HOH^-	5,96
$N_2H_5^+$	N_2H_4	7,98
NH_4^+	NH_3	9,24
H_3O^+	H_2O	0
H_2O	OH^-	14
OH^-	O^{2-}	36
H_2O_2	HO_2^-	11,65
H_3PO_2	$H_2PO_2^-$	1,23
H_3PO_3	$H_2PO_3^-$	1,5
$H_2PO_3^-$	HPO_3^{2-}	6,79
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2,15
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7,2
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12,35
$H_4P_2O_7$	$H_3P_2O_7^-$	0,8
$H_3P_2O_7^-$	$H_2P_2O_7^{2-}$	2,2
$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	6,7

© ITES-Paraninfo

TABLA II. POTENCIALES ACEPTORES (pK_a) DE PARES ÁCIDO/BASE ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE (*Continuación*)

$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	9,40
$H_5P_3O_{10}$	$H_4P_3O_{10}^-$	<0
$H_4P_3O_{10}^-$	$H_3P_3O_{10}^{2-}$	1,0
$H_3P_3O_{10}^{2-}$	$H_2P_3O_{10}^{3-}$	2,5
$H_2P_3O_{10}^{3-}$	$HP_3O_{10}^{4-}$	9,54
$HP_3O_{10}^{4-}$	$P_3O_{10}^{5-}$	9,25
$HP_3O_9^{2-}$	$P_3O_9^{3-}$	2,05
H_2S	HS^-	7,02
HS^-	S^{2-}	13,9
H_2S_4	HS_4^-	6,3
H_2SO_3	HSO_3^-	1,91
HSO_3^-	SO_3^{2-}	7,18
H_2SO_4	HSO_4^-	<0
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,99
$H_2S_2O_3$	$HS_2O_3^-$	0,6
$HS_2O_3^-$	$S_2O_3^{2-}$	1,6
HSO_3NH_2	$SO_3NH_2^-$	0,99
H_2Se	HSe^-	3,89
HSe^-	Se^{2-}	12
H_2SeO_3	$HSeO_3$	2,27
$HSeO_3^-$	SeO_3^{2-}	7,31
H_2SeO_4	$HSeO^-$	<0
$HSeO_4^-$	SeO_4^{2-}	1,70
H_2Te	HTe^-	2,64
HTe^-	Te^{2-}	11
H_6TeO_6	$H_5TeO_6^-$	7,66
$H_5TeO_6^-$	$H_4TeO_6^{2-}$	11,0
H_2WO_4	WO_4^{2-}	11,30

© ITES-Paraninfo

TABLA III. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN (E^o = 0,059 pK/n) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS POR E^o

$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	−3,045
$Rb^+ + e^-$	$\rightarrow Rb(s)$	−2,925
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	−2,925
$Cs^+ + e^-$	$\rightarrow Cs(s)$	−2,923
$Ra^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ra(s)$	−2,916
$Ba^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ba(s)$	−2,906
$Sr^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sr(s)$	−2,888
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	−2,866
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	−2,714
$La^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow La(s)$	−2,522
$Ce^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Ce(s)$	−2,483
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	−2,363
$H_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2H^-$	−2,250
$Sc^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Sc(s)$	−2,077
$Be^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Be(s)$	−1,847
$V^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow V(s)$	−1,798
$Hf^{4+} + 4e^-$	$\rightarrow Hf(s)$	−1,700
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	−1,662
$Ti^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ti(s)$	−1,628
$Zr^{4+} + 4e^-$	$\rightarrow Zr(s)$	−1,529
$V^{4+} + 4e^-$	$\rightarrow V(s)$	−1,500
$Mn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mn(s)$	−1,185
$V^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow V(s)$	−1,175
$Cr^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	−0,913
$H_3BO_3(s) + 3H^+ + 3e^-$	$\rightarrow B(s) + 3H_2O(l)$	−0,869
$SiO_2(s) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow Si(s) + 2H_2O(l)$	−0,857
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	−0,763
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	−0,744
$Te(s) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2Te(ac)$	−0,739
$U^{4+} + e^-$	$\rightarrow U^{3+}$	−0,607
$As(s) + 3H^+ + 3e^-$	$\rightarrow AsH_3(g)$	−0,607
$Ga^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Ga(s)$	−0,529
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	−0,440
$Cr^{3+} + e^-$	$\rightarrow Cr^{2+}$	−0,408
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cd(s)$	−0,403
$Se(s) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2Se(ac)$	−0,399
$Ti^{3+} + e^-$	$\rightarrow Ti^{2+}$	−0,369

© ITES-Paraninfo

TABLA III. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN ($E° = 0{,}059\ pK/n$) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS POR $E°$ (*Continuación*)

$PbSO_4(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + SO_4^{=}$	−0,359
$In^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow In(s)$	−0,343
$Tl^+ + e^-$	$\rightarrow Tl(s)$	−0,336
$PbBr_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + 2Br^-$	−0,284
$Co^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Co(s)$	−0,277
$PbCl_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + 2Cl^-$	−0,268
$V^{3+} + e^-$	$\rightarrow V^{2+}$	−0,256
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	−0,250
$AgI(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + I^-$	−0,152
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	−0,136
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	−0,126
$P(s) + 3H^+ + 3e^-$	$\rightarrow PH_3(g)$	−0,063
$Fe^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	−0,036
$2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g)$	0,000
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	+0,071
$Si(s) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow SiH_4(g)$	+0,102
$Hg_2Br_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l) + 2Br^-$	+0,140
$S(s) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2S(ac)$	+0,142
$Sn^{4+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}$	+0,150
$Sb_2O_3(s) + 6H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Sb(s) + 3H_2O(l)$	+0,152
$Cu^{2+} + e^-$	$\rightarrow Cu^+$	+0,153
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O(l)$	+0,172
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	+0,222
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	+0,337
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	$\rightarrow S(s) + 4H_2O(l)$	+0,357
$VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	$\rightarrow V^{3+} + H_2O(l)$	+0,359
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$	$\rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$H_2SO_3(ac) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow S(s) + 3H_2O(l)$	+0,450
$Rh^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Rh(s)$	+0,50
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	+0,521
$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	+0,536
$MnO_4^- + e^-$	$\rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
$Hg_2SO_4(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0,615
$Cu^{2+} + Br^- + e^-$	$\rightarrow CuBr(s)$	+0,640
$Po^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Po(s)$	+0,65
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2(ac)$	+0,682

© ITES-Paraninfo

TABLA III. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN (E^o = 0,059 pK/n) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS POR E^o (*Continuación*)

$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$Hg_2^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l)$	+0,788
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	+0,799
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow N_2O_4(g) + 2H_2O(l)$	+0,803
$Cu^{2+} + I^- + e^-$	$\rightarrow CuI(s)$	+0,86
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,920
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	$\rightarrow HNO_2(ac) + H_2O(l)$	+0,94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$Pd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pd(s)$	+0,987
$Br_2(l) + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	+1,065
$Br_2(ac) + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	+1,087
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2SeO_3(ac) + H_2O(l)$	+1,15
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow ClO_3^- + H_2O(l)$	+1,19
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^-$	$\rightarrow I_2(s) + 6H_2O(l)$	+1,195
$Pt^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pt(s)$	≈1,2
$ClO_3- + 3H^+ + 2e^-$	$\rightarrow HClO_2(ac) + H_2O(l)$	+1,21
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1,229
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O(l)$	+1,23
$2HNO_2(ac) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow N_2O(g) + 3H_2O(l)$	+1,29
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O(l)$	+1,33
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	+1,360
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Pb^{2+} + 4H_2O(l)$	+1,455
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	+1,498
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$	+1,51
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^-$	$\rightarrow Br_2(l) + 6H_2O(l)$	+1,52
$Ce^{4+} + e^-$	$\rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$2HClO(ac) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Cl_2(g) + 2H_2O(l)$	+1,63
$HClO_2(ac) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow HClO(ac) + H_2O(l)$	+1,645
$Au^+ + e^-$	$\rightarrow Au(s)$	+1,691
$H_2O_2(ac) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1,776
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	+1,808
$Ag^{2+} + e^-$	$\rightarrow Ag^+$	+1,980
$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	+2,87
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2HF(ac)$	+3,06

© ITES-Paraninfo

TABLA IV. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN ($E° = 0{,}059\ pK/n$) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE

$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	+0,799
$Ag^{2+} + e^-$	$\rightarrow Ag^+$	+1,980
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	+0,071
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	+0,222
$AgI(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + I^-$	−0,152
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	−1,662
$[AlF_6]^{3-} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s) + 6F^-$	−2,069
$As(s) + 3H^+ + 3e^-$	$\rightarrow AsH_3(g)$	−0,607
$Au^+ + e^-$	$\rightarrow Au(s)$	+1,691
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	+1,498
$[AuCl_4]^- + 3e^-$	$\rightarrow Au(s) + 4Cl^-$	+1,000
$H_3BO_3(s) + 3H^+ + 3e^-$	$\rightarrow B(s) + 3H_2O(l)$	−0,869
$Ba^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ba(s)$	−2,906
$Be^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Be(s)$	−1,847
$Br_2(ac) + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	+1,087
$Br_2(l) + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	+1,065
$2BrO_3^- + 12H^+ + 1Oe^-$	$\rightarrow Br_2(l) + 6H_2O(l)$	+1,52
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	−2,866
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cd(s)$	−0,403
$Ce^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Ce(s)$	−2,483
$Ce^{4+} + e^-$	$\rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	+1,360
$2HClO(ac) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Cl_2(g) + 2H_2O(l)$	+1,63
$HClO_2(ac) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow HClO(ac) + H_2O(l)$	+1,645
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	$\rightarrow HClO_2(ac) + H_2O(l)$	+1,21
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow ClO_3^- + H_2O(l)$	+1,19
$Co^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Co(s)$	−0,277
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	+1,808
$Cr^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	−0,913
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O(l)$	+1,33
$Cr^{3+} + e^-$	$\rightarrow Cr^{2+}$	−0,408
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	−0,744
$Cs^+ + e^-$	$\rightarrow Cs(s)$	−2,923
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	+0,521
$Cu^{2+} + e^-$	$\rightarrow Cu^+$	+0,153
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	+0,337
$Cu^{2+} + I^- + e^-$	$\rightarrow CuI(s)$	+0,86

© ITES-Paraninfo

TABLA IV. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN ($E^o = 0{,}059\ pK/n$) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE (*Continuación*)

$Cu^{2+} + Br^- + e^-$	$\rightarrow CuBr(s)$	+0,64
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	+2,87
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2HF(ac)$	+3,06
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	−0,440
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$Fe^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	−0,036
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$	$\rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$Ga^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Ga(s)$	−0,529
$2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g)$	0,000
$H_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2H^-$	−2,25
$Hf^{4+} + 4e^-$	$\rightarrow Hf(s)$	−1,700
$Hg_2^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l)$	+0,788
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,920
$Hg_2Br_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l) + 2Br^-$	+0,140
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268
$Hg_2SO_4(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0,615
$[Hg_2Br_4]^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow Hg(l) + 4Br^-$	+0,223
$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	+0,536
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^-$	$\rightarrow I_2(s) + 6H_2O(l)$	+1,195
$In^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow In(s)$	−0,343
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	−2,925
$La^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow La(s)$	−2,522
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	−3,045
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	−2,363
$Mn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mn(s)$	−1,185
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O(l)$	+1,23
$MnO_4^- + e^-$	$\rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$	+1,51
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	−2,714
$2HNO_2(ac) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow N_2O(g) + 3H_2O(l)$	+1,29
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	$\rightarrow HNO_2(ac) + H_2O(l)$	+0,94
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow N_2O_4(g) + 2H_2O(l)$	+0,803
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	−0,250
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1,229
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2(ac)$	+0,682

© ITES-Paraninfo

TABLA IV. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN ($E^\circ = 0{,}059\ pK/n$) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE (*Continuación*)

$O_3(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
$H_2O_2(ac) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1,776
$P(s) + 3H^+ + 3e-$	$\rightarrow PH_3(g)$	−0,063
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	−0,126
$PbBr_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + 2Br^-$	−0,284
$PbCl_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + 2Cl^-$	−0,268
$PbI_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + 2I^-$	−0,365
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Pb^{2+} + 4H_2O(l)$	+1,455
$PbSO_4(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0,359
$Pd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pd(s)$	+0,987
$Po^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Po(s)$	+0,65
$Pt^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pt(s)$	≈1,2
$[PtCl_4]^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow Pt(s) + 4Cl^-$	+0,73
$[PtCl_6]^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	+0,68
$Ra^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ra(s)$	−2,916
$Rb^+ + e^-$	$\rightarrow Rb(s)$	−2,925
$Rh^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Rh(s)$	+0,50
$S(s) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2S(ac)$	+0,142
$H_2SO_3(ac) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow S(s) + 3H_2O(l)$	+0,450
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	$\rightarrow S(s) + 4H_2O(l)$	+0,357
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O(l)$	+0,172
$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01
$Sb_2O_3(s) + 6H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Sb(s) + 3H_2O(l)$	+0,152
$Sc^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Sc(s)$	−2,077
$Se(s) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2Se(ac)$	−0,399
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2SeO_3(ac) + H_2O(l)$	+1,15
$Si(s) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow SiH_4(g)$	+0,102
$SiO_2(s) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow Si(s) + 2H_2O(l)$	−0,857
$[SiF_6]^{2-} + 4e^-$	$\rightarrow Si(s) + 6F^-$	−1,24
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	−0,136
$Sn^{4+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Sr^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sr(s)$	−2,888
$Te(s) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2Te(ac)$	−0,739
$Ti^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ti(s)$	−1,628
$Ti^{3+} + e^-$	$\rightarrow Ti^{2+}$	−0,369
$[TiF_6]^{2-} + 4e^-$	$\rightarrow Ti(s) + 6F^-$	−1,191

© ITES-Paraninfo

TABLA IV. POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN ($E^o = 0{,}059\ pK/n$) DE PARES REDOX EN MEDIO ÁCIDO, ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE (*Continuación*)

$Tl^+ + e^-$	$\rightarrow Tl(s)$	−0,336
$U^{4+} + e^-$	$\rightarrow U^{3+}$	−0,607
$V^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow V(s)$	−1,175
$V^{3+} + e^-$	$\rightarrow V^{2+}$	−0,256
$V^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow V(s)$	−1,798
$V^{4+} + 4e^-$	$\rightarrow V(s)$	−1,50
$VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	$\rightarrow V^{3+} + H_2O(l)$	+0,359
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	−0,763
$Zr^{4+} + 4e^-$	$\rightarrow Zr(s)$	−1,529

TABLA V. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE SALES POCO SOLUBLES

Acetatos (Ac)	
$AgAc$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$
Hg_2Ac_2	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$
Arseniatos	
Ag_3AsO_4	$1{,}0 \cdot 10^{-22}$
Bromuros	
$PbBr_2$	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$
$CuBr$	$5{,}2 \cdot 10^{-9}$
$AgBr$	$4{,}9 \cdot 10^{-13}$
Hg_2Br_2	$5{,}8 \cdot 10^{-23}$
Carbonatos	
$MgCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
$NiCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
$BaCO_3$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$
$SrCO_3$	$5{,}2 \cdot 10^{-10}$
$MnCO_3$	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$
$CuCO_3$	$2{,}3 \cdot 10^{-10}$
$CoCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$

© ITES-Paraninfo

TABLA V. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE SALES POCO SOLUBLES (*Continuación*)

Carbonatos (cont.)	
$FeCO_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
$ZnCO_3$	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$
Ag_2CO_3	$8{,}1 \cdot 10^{-12}$
$CdCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$
$PbCO_3$	$7{,}4 \cdot 10^{-14}$
Cloruros	
$PbCl_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$
$CuCl$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
$AgCl$	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	$1{,}3 \cdot 10^{-18}$
Cromatos	
$CaCrO_4$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$
$SrCrO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$
Hg_2CrO_4	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$
$PbCrO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{-13}$
Cianuros	
$AgCN$	$2{,}3 \cdot 10^{-16}$
Ferrocianuros	
$KFe[Fe(CN)_6]$	$3{,}0 \cdot 10^{-41}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$2{,}0 \cdot 10^{-41}$
Fluoruros	
BaF_2	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$
MgF_2	$6{,}8 \cdot 10^{-9}$
SrF_2	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	$2{,}7 \cdot 10^{-11}$
Hidróxidos	
$Ba(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
$Sr(OH)_2$	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$
$Ca(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$
Ag_2O	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$
$Mg(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-12}$
$BiO(OH)$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$

© ITES-Paraninfo

TABLA V. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE SALES POCO SOLUBLES (*Continuación*)

Hidróxidos (cont.)	
$Be(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-13}$
$Mn(OH)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-13}$
$Cd(OH)_2$	$8{,}1 \cdot 10^{-15}$
$Pb(OH)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
$Fe(OH)_2$	$8{,}0 \cdot 10^{-16}$
$Ni(OH)_2$	$3{,}0 \cdot 10^{-16}$
$Co(OH)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-16}$
$Zn(OH)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-17}$
$SbO(OH)$	$1{,}0 \cdot 10^{-17}$
$Cu(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$
$Hg(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-26}$
$Sn(OH)_2$	$6{,}0 \cdot 10^{-27}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}0 \cdot 10^{-31}$
$Al(OH)_3$	$3{,}5 \cdot 10^{-34}$
$Fe(OH)_3$	$3{,}0 \cdot 10^{-39}$
$Sn(OH)_4$	$1{,}0 \cdot 10^{-57}$
Ioduros	
PbI_2	$7{,}1 \cdot 10^{-9}$
CuI	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$
HgI_2	$3{,}0 \cdot 10^{-26}$
Hg_2I_2	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$
Nitratos	
$BiO(NO_3)$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$
Nitritos	
$Ag(NO_2)$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$
Oxalatos	
MgC_2O_4	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$
CoC_2O_4	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
FeC_2O_4	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
NiC_2O_4	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
SrC_2O_4	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
CuC_2O_4	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
BaC_2O_4	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$

© ITES-Paraninfo

TABLA V. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE SALES POCO SOLUBLES (*Continuación*)

Oxalatos (cont.)	
CdC_2O_4	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$
ZnC_2O_4	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$
$Ag_2C_2O_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$
PbC_2O_4	$4{,}8 \cdot 10^{-12}$
$Hg_2C_2O_4$	$2{,}0 \cdot 10^{-13}$
MnC_2O_4	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$
$La_2(C_2O_4)_3$	$2{,}0 \cdot 10^{-28}$
Fosfatos	
Li_3PO_4	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$
$Mg(NH_4)PO_4$	$3{,}0 \cdot 10^{-11}$
Ag_3PO_4	$1{,}4 \cdot 10^{-16}$
$AlPO_4$	$5{,}8 \cdot 10^{-19}$
$Mn_3(PO_4)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-22}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$3{,}0 \cdot 10^{-23}$
$BiPO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-23}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-26}$
$Sr_3(PO_4)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-28}$
$Mg_3(PO_4)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-32}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-43}$
Sulfatos	
$CaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
Ag_2SO_4	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Hg_2SO_4	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$
$SrSO_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$
$PbSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$
$BaSO_4$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$
Sulfuros	
MnS	$2{,}3 \cdot 10^{-13}$
FeS	$4{,}2 \cdot 10^{-17}$
NiS	$3{,}0 \cdot 10^{-19}$
CoS	$4{,}0 \cdot 10^{-21}$
ZnS	$2{,}0 \cdot 10^{-24}$
SnS	$3{,}0 \cdot 10^{-27}$
CdS	$2{,}0 \cdot 10^{-28}$

© ITES-Paraninfo

TABLA V. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE SALES POCO SOLUBLES (*Continuación*)

Sulfuros (cont.)	
PbS	$1{,}0 \cdot 10^{-28}$
CuS	$6{,}0 \cdot 10^{-36}$
Cu_2S	$3{,}0 \cdot 10^{-48}$
Ag_2S	$7{,}1 \cdot 10^{-50}$
HgS	$4{,}0 \cdot 10^{-53}$
Fe_2S_3	$1{,}0 \cdot 10^{-88}$

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE

6

Tabla de propiedades atómicas

Nombre	S	e dif	Z	PA	X	A	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	r_{cm}	r_{vdW}	r_i	EO	r_i	EO
						kJ/mol									Å	Å	Å		Å	
Aluminio	**Al**	3p	13	**27**	1,47	42,5	578	1817	2744	11577	15033	18372	23292	27455	1,43	0,5				
Antimonio	**Sb**	5p	51	**121,8**	1,82	103,2	833	1590	2439	4268	5402	10422	11481		1,4		0,62	5	2,45	−3
Argón	**Ar**	3p	18	**36**		−34	1521	2665	3947	5770	7238	8807	11966	13841	0,98	1,88				
Arsénico	**As**	4p	33	**74,9**	2,2	78,2	945	1950	2732	4853	6042	12300			1,2	1,85	0,47	5	2,22	−3
Astato	**At**	6p	85	**210**	1,9	270,2	916	1941	2827											
Azufre	**S**	3p	16	**32,1**	2,44	200,4	1000	2258	3376	4565	6996	8494	28079	31723	1,03	1,8	0,29	6	1,84	−2
Bario	**Ba**	6s	56	**137,3**	0,97	−52	503	965	3425						2,22		1,35			
Berilio	**Be**	2s	4	**9**	1,47	−241	899	1757	14845	21003					1,12		0,27			
Bismuto	**Bi**	6p	83	**209**	1,67	91,3	703	1610	2466	4372	5402	8519			1,5		0,74	5		
Boro	**B**	2p	5	**10,8**	2,01	26,7	801	2427	3659	25020	32815				0,85		0,2			
Bromo	**Br**	4p	35	**79,9**	2,74	324,7	1142	2083	3464	4564	5761	8548	9937	18623	1,14	1,85	0,39	7	1,96	−1
Cadmio	**Cd**	4d	48	**112,4**	1,46		868	1631	3616						1,51		0,97			
Calcio	**Ca**	4s	20	**40,1**	1,04	−156	590	1145	4941	6485	8142	10519	12351	13828	1,97		0,99			
Carbono	**C**	2p	6	**12**	2,5	121,9	1086	2353	4619	6222	37798	47279			0,77	1,7	0,15			
Cesio	**Cs**	6s	55	**132,9**	0,86	45,5	376	2423	3376						2,65		1,69			
Cinc	**Zn**	3d	30	**65,4**	1,66		906	1733	3831	5731	7970	10420	12929	16789	1,34		0,74			
Circonio	**Zr**	4d	40	**91,2**	1,22	41,1	661	1267	2218	3313	7941	9540	11192	13410	1,6		0,8	4		
Cloro	**Cl**	3p	17	**35,5**	2,83	349	1251	2296	3850	5146	7544	9330	11025	33606	1	1,75	0,26	7	1,81	−1
Cobalto	**Co**	3d	27	**58,9**	1,7	63,9	757	1645	3232	4950	7671	8017	12832	15228	1,25		0,53	3		
Cobre	**Cu**	3d	29	**63,6**	1,75	118,5	745	1958	3554	5326	7709	9938	13412	16017	1,28		0,73	2		
Criptón	**Kr**	4p	36	**83,8**		−39	1351	2370	3561	5066	6243	7573	10711	12159	1,12	2,02				
Cromo	**Cr**	3d	24	**52**	1,56	64,3	653	1591	2987	4770	7042	8782	15535	17849	1,28		0,52	6		
Escandio	**Sc**	3d	21	**45**	1,2	18,1	633	1244	2388	7113	8870	10711	13410	15343	1,62		0,81			
Estaño	**Sn**	5p	50	**118,7**	1,72	107,3	708	1412	2942	3929	7652				1,4		0,71	4		
Estroncio	**Sr**	5s	38	**87,6**	0,99	−167	549	1064	4205	5439	6908	8761	10226	11799	2,15		1,13			
Flúor	**F**	2p	9	**19**	4,1	328	1681	3375	6046	8418	11020	15159	17857	92006	0,72	1,47	1,36			
Fósforo	**P**	3p	15	**31**	2,06	72	1012	1903	2910	4954	6272	21267	25405	29840	1,1	1,8	0,34	5	2,12	−3
Francio	**Fr**	7s	87	**223**	0,86	−44	369	2171	3234											
Galio	**Ga**	4p	31	**69,7**	1,82	28,9	577	1979	2962	6192					1,35		0,62			
Germanio	**Ge**	4p	32	**72,6**	2,02	119	761	1537	3301	4393	9008				1,22		0,53	4		
Hafnio	**Hf**	5d	72	**178,5**	1,23	0	680	1440	2250						1,59		0,71			
Helio	**He**	1s	2	**4**		−21	2372	5251							0,31	1,4				
Hidrógeno	**H**	1s	1	**1**	2,2	72,8	1312								0,37	1,2				
Hierro	**Fe**	3d	26	**55,9**	1,64	14,6	761	1561	2957	5481	7237	9937	12544	14569	1,26		0,56	3		
Indio	**In**	5p	49	**114,8**	1,49	28,9	558	1820	2705	5230					1,67		0,81			
Iridio	**Ir**	5d	77	**192,2**	1,55	151	880								1,36		0,63	4		
Litio	**Li**	2s	3	**6,9**	0,97	59,6	520	7298	11811						1,52		0,59			
Magnesio	**Mg**	3s	12	**24,3**	1,23	−230	738	1451	7732	10548	13623	17995	21698	25665	1,6		0,65			
Manganeso	**Mn**	3d	25	**54,9**	1,6		717	1509	3251	5020	7334	9648	11481	18912	1,27		0,46	7		
Mercurio	**Hg**	5d	80	**200,6**	1,44		1007	1810	3297	6945	7912				1,51		1,1			
Molibdeno	**Mo**	4d	42	**95,9**	1,3	72	686	1559	2618	4477	5903	6569	12159	14761	1,39		0,62	6		
Neón	**Ne**	2p	10	**20,2**		−29	2081	3952	6276	9376	12188	15234			0,71	1,54				
Niobio	**Nb**	4d	41	**92,9**	1,23	86,2	664	1382	2426	3694	4824	9937	12062	13606	1,46		0,7	5		

© ITES-Paraninfo

(*Continuación*)

Nombre	S	e dif	Z	PA	X	A	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	r_{cm}	r_{vdW}	r_i	EO	r_i	EO
						kJ/mol									Å	Å	Å		Å	
Níquel	**Ni**	3d	28	**58,7**	1,75	111,5	736	1751	3393	5297	7285	10421	12833	15631	1,24		0,56	3		
Nitrógeno	**N**	2p	7	**14**	3,07	0	1402	2856	4577	7473	9443	53250	64337		0,7	1,55	0,11	5	1,7	−3
Oro	**Au**	5d	79	**197**	1,42	222,7	890	1980							1,44		0,7	3		
Osmio	**Os**	5d	76	**190,2**	1,52	106,1	840								1,35		0,63	4		
Oxígeno	**O**	2p	8	**16**	3,5	141	1341	3388	5301	7468	10979	13322	71312	84048	0,73	1,52	1,4			
Paladio	**Pd**	4d	46	**106,4**	1,35	53,7	803	1874	3176						1,37		0,86	2		
Plata	**Ag**	4d	47	**107,9**	1,42	125,6	731	2073	3360						1,44		1,26			
Platino	**Pt**	5d	78	**195,1**	1,44	205,3	870	1791							1,39		0,63	4		
Plomo	**Pb**	6p	82	**207,2**	1,55	35,1	715	1450	3079	4084	6640				1,46		0,84	4		
Potasio	**K**	4s	19	**39,1**	0,91	48,4	419	3069	4602	5879	7971	9619	11385	14954	2,27		1,33			
Radio	**Ra**	7s	88	**226**	0,97		509	979												
Radón	**Rn**	6p	86	**222**		−41	1038	2063	2837											
Renio	**Re**	5d	75	**186,2**	1,46	14,5	760								1,37		0,57	7		
Rodio	**Rh**	4d	45	**102,9**	1,45	109,7	720	1743	2996						1,34		0,67	3		
Rubidio	**Rb**	5s	37	**85,5**	0,89	46,9	403	2653	3849	5075	6849	8142	9573	13121	2,48		1,48			
Rutenio	**Ru**	4d	44	**101,1**	1,42	101,3	710	1617	2746						1,34		0,62	4		
Selenio	**Se**	4p	34	**79**	2,48	195	941	2075	3088	4138	6561	7912	14954		1,19	1,9	0,42	6	1,98	−2
Silicio	**Si**	3p	14	**28,1**	1,74	133,6	787	1577	3229	4356	16083	19790	23773	29246	1,17	2,1	0,41	4,	2,71	−4
Sodio	**Na**	3s	11	**23**	1,01	52,9	496	4562	6912	9540	13355	16606	20108	25493	1,86		0,95			
Talio	**Tl**	6p	81	**204,4**	1,44	19,3	589	1970	2874	4891					1,7		0,96	3		
Tántalo	**Ta**	5d	73	**181**	1,33	31,1	761								1,46		0,64	5		
Teluro	**Te**	5p	52	**127,6**	2,01	190,2	870	1795	3012	3682	5786	7042	13217		1,42	2,06	0,56	6	2,21	−2
Titanio	**Ti**	3d	22	**47,9**	1,32	7,6	661	1315	2715	4172	9627	11577	13606	16594	1,47		0,68	4		
Uranio	**U**	5f	92	**238**	1,22	28,9	584													
Vanadio	**V**	3d	23	**50,9**	1,45	50,7	649	1372	2866	4602	6272	12447	14569	16790	1,34		0,59	5		
Wolframio	**W**	5d	74	**183,9**	1,4	78,6	770								1,39		0,58	6		
Xenón	**Xe**	5p	54	**131,3**		−40	1170	2046	3096	4247	5791	8008	9841	12159	1,31	2,16				
Yodo	**I**	5p	53	**126,9**	2,21	295,2	1008	1842	3184		6849	8008	10033	16401	1,33	1,98	0,5	7	2,16	−1
Ytrio	**Y**	4d	39	**88,9**	1,11	29,2	615	1180	1979	5962	7431	8975	11192	12447	1,8		0,93			

S Símbolo
e dif Electrón diferencial
Z Número atómico
G Grupo
PA Peso atómico
X Electronegatividad
A Afinidad electrónica
$I_1 + I_8$ Potenciales de ionización
r_{cm} Radio covalente-metálico
r_{vdW} Radio de van der Waals
r_i Radio iónico
EO Estado de oxidación

© ITES-Paraninfo

APÉNDICE

7

Constantes físicas y factores de conversión

Unidad de masa atómica	1 u.m.a. = $1{,}66 \cdot 10^{-24}$g = 931,502 MeV
Número de Avogadro	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Radio de Bohr	$a_0 = 0{,}529177$ Å
Constante de Boltzmann	$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/(K · molécula)
Constante de Rydberg	$\mathcal{R} = 1{,}09737318 \cdot 10^{7}$ m^{-1}
Carga del electrón	$e = 1{,}602189 \cdot 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = 96\,484{,}6$ C/mol
Constante de los gases	$R = 0{,}082$ atm · l/(K · mol) = 8,314 J/(K · mol)
Masa del electrón	$m_e = 9{,}1095 \cdot 10^{-31}$ kg = 0,0005486 u.m.a.
Masa del protón	$m_p = 1{,}672649 \cdot 10^{-27}$ kg = 1,007276 u.m.a.
Masa del neutrón	$m_n = 1{,}674954 \cdot 10^{-27}$ kg = 1,008665 u.m.a.
Constante de Planck	$h = 6{,}626176 \cdot 10^{-34}$ J · s
Velocidad de la luz	$c = 2{,}9979 \cdot 10^{8}$ m/s
1 eV = $1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ J	1 cal = 4,184 J
1 u.m.a. = 931,5 eV	1 Å = 10^{-10} m
T (K) = 273,15 + t(ºC)	1 atm · L = 101,325 J

© ITES-Paraninfo

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Metales
No metales
Metaloides

	IA (1)	IIA (2)	IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIB (7)	VIIIB (8)	VIIIB (9)	VIIIB (10)	IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	0 (18)
1	1 H 1.0079																1 H 1.0079	2 He 4.0026
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.1797
3	11 Na 22.9898	12 Mg 24.3050											13 Al 26.9815	14 Si 28.0855	15 P 30.9738	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.845	27 Co 58.9332	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.224	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.293
6	55 Cs 132.9054	56 Ba 137.327	57 La 138.9055 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227) **	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)		114 Uuq (289)				

* Serie Lantánido

58 Ce 140.116	59 Pr 140.9076	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9253	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9303	68 Er 167.259	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967

** Serie Actínido

90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.0289	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Paso a Paso

Es una colección de libros de carácter eminentemente práctico, cuya finalidad es permitir al alumno el **autoaprendizaje** de la materia. Estos libros le permitirán comprender los conceptos mediante un enfoque más aplicado y práctico, utilizando una pedagogía basada en la resolución, *paso a paso*, de problemas y cuestiones.

El libro comienza con un **resumen de la teoría** que sirve como recordatorio de los conceptos, definiciones y fórmulas que se van a necesitar en la resolución de problemas.

A continuación se encuentran cuestiones de distinto tipo resueltas de forma razonada, seguidas de problemas resueltos **paso a paso**, donde la característica fundamental es que no se omite ninguna etapa en su resolución. Estos problemas están organizados en orden creciente de dificultad, lo que permite al alumno comprobar su progreso en la materia.

El objetivo de la colección es servir de libro de complemento en las diversas materias, ayudándoles a adquirir la pericia necesaria en la resolución de cuestiones y problemas.

Problemas Resueltos de Química para Ingeniería

En este libro se recoge la experiencia de un equipo de profesores que imparten distintas asignaturas introductorias de Química en las titulaciones de Ingeniero Industrial, Ingeniero Químico e Ingeniero Aeronáutico. El libro incluye una colección extensa de problemas numéricos, en la que se contemplan los principales temas que se suelen encontrar en los textos de Química General y todos aquellos que en dicha asignatura se prestan al desarrollo de cálculos numéricos, con el fin de esclarecer los conceptos principales de una asignatura de fundamentos de Química y reforzar los conocimientos adquiridos en las clases teóricas.

En todo momento se ha tenido presente el tipo de alumnos al que la obra va destinada, esto es, alumnos de distintas titulaciones de ingeniería, por lo que se ha tratado de poner de manifiesto en la medida de lo posible para un curso básico, los aspectos aplicados de la Química y de la Físico-Química, incluyendo por ejemplo una breve introducción a los balances de materia. También se ha tenido en cuenta el nivel y la destreza de cálculo de los alumnos, a la hora de desarrollar una resolución matemática para algunos problemas. Por último, a lo largo de toda la obra se ha pretendido acostumbrar al alumno a manejar tablas y diagramas que le ayuden a comprender y resolver los problemas, unas herramientas de enorme utilidad para la resolución de distintos problemas de ingeniería, con las que es deseable que se familiarice ya desde los primeros cursos.

THOMSON

www.thomsonparaninfo.com
www.paraninfo.es
www.thomsonlearning.com

ISBN 84-9732-293-2
9 788497 322935